



基于碳纤维浆料的柔性薄膜弯曲传感器制备与研究

周廷亮¹,朱伟刚¹,胡凤鸣¹,郑锦涛¹,王志乐¹,潘懿¹,刘贤哲^{1*},姚日晖²,
宁洪龙²,罗坚义^{1*}

(1. 五邑大学应用物理与材料学院/柔性传感材料与器件研究开发中心,广东 江门 529020; 2. 华南理工大学高分子光电材料与器件研究所/发光材料与器件国家重点实验室,广东 广州 510641)

摘要:以碳纤维粉末为功能性填料和乙基纤维素为胶粘剂,开发了一种低成本碳基传感浆料,将碳纤维浆料直接刮涂至聚酰亚胺薄膜表面而形成碳纤维传感层,在以铜箔为电极,制备出结构简单的碳纤维弯曲传感器。同时,探究了碳纤维含量对弯曲传感器性能的影响。结果表明:当碳纤维含量为 $0.02\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,碳纤维粉末被乙基纤维素完全包覆,难以形成导电通路,无弯曲传感特性;随着碳纤维含量的逐渐增加,碳纤维膜内部形成良好的导电通路,随之产生大量的孔洞甚至微裂纹,有利于传感器精准识别不同弯曲角度,并且具有双向识别特性。通过进一步深入探究碳纤维含量对弯曲传感器的迟滞性和稳定性的影响发现,当碳纤维含量为 $0.04\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,弯曲传感器具有较小的迟滞性、优异的稳定性和机械耐久性。

关键词:碳纤维浆料;碳基弯曲传感器;双向识别;柔性可穿戴

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2023)02-0323-06

引文格式:周廷亮,朱伟刚,胡凤鸣,等. 基于碳纤维浆料的柔性薄膜弯曲传感器制备与研究[J]. 材料研究与应用,2023,17(2):323-328.

ZHOU Tingliang, ZHU Weigang, HU Fengming, et al. Preparation and Study of Flexible Thin Film Bending Sensors Based on Carbon Fiber Slurry[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(2): 323-328.

随着柔性电子的蓬勃发展,可穿戴电子产品因其便携、操作简单、多功能集成等优点,在信息娱乐、运动监测、智慧医疗等方面有巨大的应用潜力^[1-4]。在实现监测人体肌肉的拉伸与收缩及关节弯曲等功能方面,由于弯曲传感器能够实时感知弯曲角度或弯曲曲率的变化,其是人体监测等方面的重要传感器之一。根据传感器的信号类型,分为光信号和电信号的弯曲传感器^[5]。光信号弯曲传感器以光纤弯曲传感器为主,通过光学结构设计传感光纤实现精准地监测人体运动,但其结构设计复杂、制作成本较高,且光纤弯曲传感器需要搭配光学检测装置,存在便

携性较差的问题,难以满足未来可穿戴发展的需求^[6-9]。电信号弯曲传感器主要分为电阻式和电容式传感类型,其中电容式传感器的信号采集电路复杂并易受生物电容干扰^[10],而电阻式传感器因具有结构简单、工艺易实现、灵敏度高、工作能耗低、信号处理简单和集成度高等优点而备受广泛地关注^[11-13]。目前,电阻式弯曲传感器主要采用碳基材料和金属纳米材料作为传感材料。虽然金属纳米材料(如AgNPs、AgNWs和AuNWs)具有较高的灵敏度,但因高昂的成本而阻碍了其进一步应用^[14]。而以碳纤维^[15-16]、碳纳米管^[17-19]、石墨烯^[20-21]为代表的碳基材

收稿日期:2022-05-15

基金项目:五邑大学高层次人才科研启动项目(506170030609);广东省科技创新战略专项资金(“攀登计划”专项资金)项目(pdjh2023b0536);2021年广东高校重点建设学科科研能力提升项目(2021ZDJS094);广东省自然科学基金面上项目(2021A1515011935);广东省普通高校重点领域专项(智能制造)项目(2020ZDZX2022);广东省科技创新战略专项资金项目(pdjh2021a0502)

作者简介:周廷亮,硕士研究生,研究方向为柔性传感材料与器件,E-mail:766384414@qq.com。

通信作者:刘贤哲,博士,讲师,研究方向为柔性传感材料与器件,E-mail:msliuxianzhe@mail.scut.edu.cn;
罗坚义,博士,教授,研究方向为柔性传感材料与器件,E-mail:luojianyi@mail3.sysu.edu.cn。

料,具有轻质、生物兼容性好等优点而得到广泛地研究。碳纳米管和石墨烯由于制备工艺复杂,无法大规模量产,导致传感器生产成本较高;而碳纤维材料不仅结构稳定、工艺简单、价格便宜,而且还可有效降低传感器的生产成本,并且可编织、可水洗及高舒适性的特点在可穿戴电子设备领域中存在良好的应用潜力。

目前,柔性传感薄膜的制备工艺主要有丝网印刷、静电纺丝、喷墨打印、磁控溅射、化学气相沉积等工艺^[22-23]。其中,磁控溅射和化学气相沉积技术,由于其昂贵的真空沉积系统及工艺复杂,生产成本较高;而丝网印刷、喷墨打印等柔性印刷技术,由于他们的工艺简单、成本低等优点,有望实现大规模、低成本弯曲传感器的生产^[24]。针对柔性印刷技术,通常选取合适的传感浆料,在柔性基底上印刷制备传感层,利用传感层的微孔或微裂纹结构在弯曲过程中扩大和缩小,引起传感层的电阻值变化,从而对微小弯曲应变实现高灵敏度检测^[25]。然而,大角度的形变及弯曲次数的增加都会导致传感层的微结构不可逆恢复,进而造成弯曲传感器的性能恶化。因此,开发出一种可印刷、韧性高的弯曲传感浆料对弯曲传感器的发展具有重要意义。

本文以碳纤维粉为功能性填料和乙基纤维素为胶粘剂,将他们均匀混合后成功地配制出一种低成本的新型碳基传感浆料,同时探究碳纤维含量对弯曲传感器的性能影响。通过改变碳纤维含量构建出多孔微结构的传感薄膜,从而实现弯曲传感器的性能调控。碳纤维弯曲传感器不仅可以精准识别不同弯曲角度,而且还具有双向识别功能,可实现人体手指关节弯曲的监测。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

试验所用材料为碳纤维(CF),乙基纤维素(EC,北京华威锐科化工有限公司生产),二价酸酯

(DBE,江苏艾康生物医药研发有限公司生产),以及聚酰亚胺薄膜(成都多吉昌新材料股份有限公司生产)和铜胶带(深圳市宏兴旺胶带有限公司生产)。

1.2 传感浆料的配制

利用球磨机将碳纤维丝研磨成细小粉末颗粒,依次通过孔径为3.3、0.1和0.005 mm的筛网进行筛分,获得粒径约为1 100 nm左右的碳纤维粉(CFP)。以碳纤维粉作为功能性填料、乙基纤维素为功能性填料的有机载体和胶粘剂、二价酸酯为溶剂,利用磁力搅拌机在温度为45℃、转速为800 r·min⁻¹条件下搅拌6 h,获得稳定的碳纤维浆料。通过调控碳纤维粉含量,分别为0.02、0.04和0.06 g·mL⁻¹,探究其对浆料的成膜性及传感性能的影响。不同碳纤维粉含量的碳浆料列于表1。

表1 不同碳纤维粉含量的碳浆料
Table 1 Carbon slurries with different CFP content

序号	CFP/(g·mL ⁻¹)	EC/g	DBE/mL
1	0.02	0.04	2
2	0.04	0.04	2
3	0.06	0.04	2

1.3 弯曲传感器制作

首先,以柔性聚酰亚胺薄膜作为基板,用不同碳纤维含量的浆料进行涂覆,随后将其放置在60℃的烘箱内烘烤0.5 h,使二价酸酯溶剂缓慢挥发而固化形成一层表面光滑的碳纤维薄膜。然后,将碳纤维薄膜在120℃下继续烘烤0.5 h,进一步去除其内部残余的溶剂。最后,在碳纤维薄膜两端粘贴铜箔胶带作为电极,制成弯曲传感器。图1为碳纤维弯曲传感器制备流程图,其中传感器长为5 cm、宽为1 cm,而传感层长为3 cm、宽为0.5 cm,传感层的平均厚度约为4 μm。

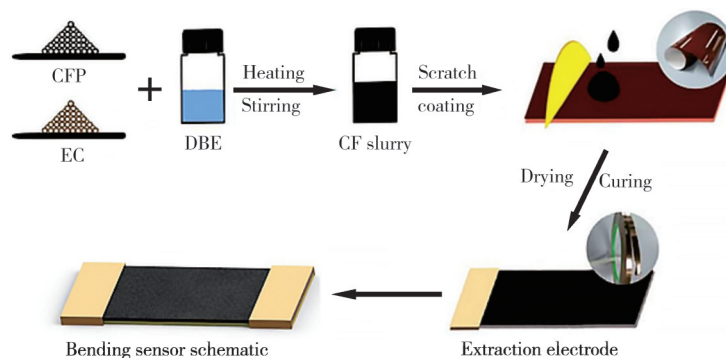


图1 碳纤维弯曲传感器制备流程图

Figure 1 CFP bending sensor preparation flow chart

1.4 性能表征

用纳米粒度分析仪(Malvern Panalytical ZEN3700)对碳纤维粉末粒径进行分析,碳纤维传感膜的表面微观形貌用场发射扫描电镜(SEM, ZEISS Sigma 500)进行表征,利用超小弯曲半径夹具(PR-BDM-H4,深圳普瑞材料技术有限公司生产)对传感器进行弯曲测试,用数字源表(Keithley

2450)进行传感器电学性能表征。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图2为不同碳纤维含量的碳纤维传感薄膜表面的微观形貌图。从图2可见:当碳纤维含量为 $0.02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,碳纤维粉末完全被乙基纤维素包覆并均匀分布,获得表面平整、光滑的碳纤维膜;当碳

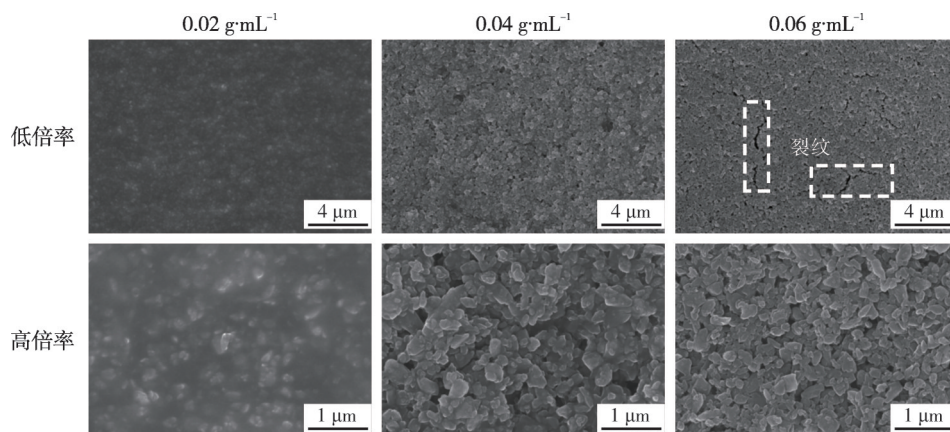


图2 不同碳纤维粉含量碳膜的低倍及高倍SEM图

Figure 2 The low magnification SEM images of carbon films with different CFP contents

纤维含量增加到 $0.04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,碳纤维膜表面呈现明显的颗粒堆垛结构并形成了大量的孔洞;随着碳纤维含量进一步增加到 $0.06 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,碳纤维膜表面依然呈现颗粒堆垛结构和大量孔洞,并且伴随局部裂纹产生。这是由于乙基纤维素的含量固定不变时,随着碳纤维含量增加,其胶粘作用有限导致的。

2.3 电学性能表征

在未弯曲时,碳纤维含量为 0.02 、 0.04 、 $0.06 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的弯曲传感器初始电阻分别为 26.5 、 8.7 和 $6.4 \text{ M}\Omega$ 。采用超小弯曲半径夹具对碳纤维弯曲传感器进行不同角度的弯曲测试,弯曲角度分别为 $\pm 0^\circ$ 、 $\pm 30^\circ$ 、 $\pm 60^\circ$ 、 $\pm 90^\circ$ 、 $\pm 120^\circ$ 和 $\pm 150^\circ$,同时搭配Keithley 2450源表采集传感器的电学信号。其中,碳纤维含量为 $0.02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的碳纤维膜中乙基纤维素胶粘剂含量相对较大,碳纤维粉末无法形成有效的导电通路,对不同弯曲角度的形变不敏感;而碳纤维含量为 0.04 和 $0.06 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的碳纤维膜中碳纤维含量相对较大,形成了大量微孔结构和有效的导电通路,对弯曲形变具有明显电学信号响应。

对 0.04 和 $0.06 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 碳纤维弯曲传感器分别进行不同弯曲角度和方向的响应测试,结果如图3所示。从图3(a)和图3(b)可见:当碳纤维弯曲传感

器向外弯曲时,碳纤维膜受到拉力作用,碳纤维粉末之间的间距增大,薄膜的导电性受到抑制,使得传感器的电阻变化率随着向外弯曲角度的增加而增加;当碳纤维弯曲传感器向内弯曲时,碳纤维膜受到压力作用,碳纤维粉末之间的间距缩短,形成更多的导电通路,传感器的电阻变化率随着向内弯曲角度的增加而减小。从图3(c)可见:两种不同碳纤维含量的弯曲传感器都具有不同弯曲角度识别功能,并且随着碳纤维含量越大弯曲传感器的电阻变化率更大,表现为灵敏度更高;尽管 $0.06 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的碳纤维弯曲传感器的灵敏度略优于 $0.04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的碳纤维弯曲传感器,但其弯曲角度超过 120° 时,电阻变化率会发生一定的漂移,无法恢复到初始状态。这是因为 $0.06 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的碳纤维弯曲传感器的传感层存在微裂纹结构,发生小角度弯曲时传感器表现出显著的电阻变化率,但发生正向大角度弯曲时微裂纹会进一步变大而破坏了传感器的稳定性。综合对比,碳纤维含量为 $0.04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,弯曲传感性能最佳。进一步对 $0.04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的碳纤维弯曲传感器进行迟滞性测试发现,在弯曲加载过程和卸载过程中对应角度的电阻变化率几乎都能保持同一水平,说明该碳纤维弯曲传感器几乎没有滞后现象。

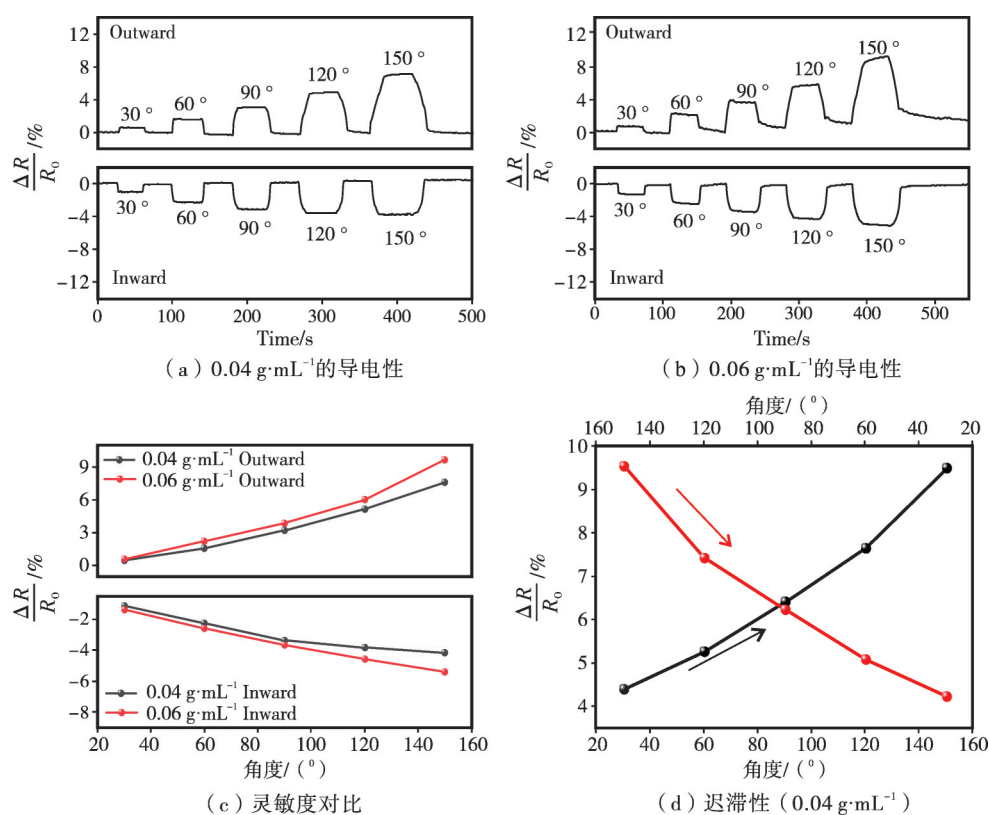
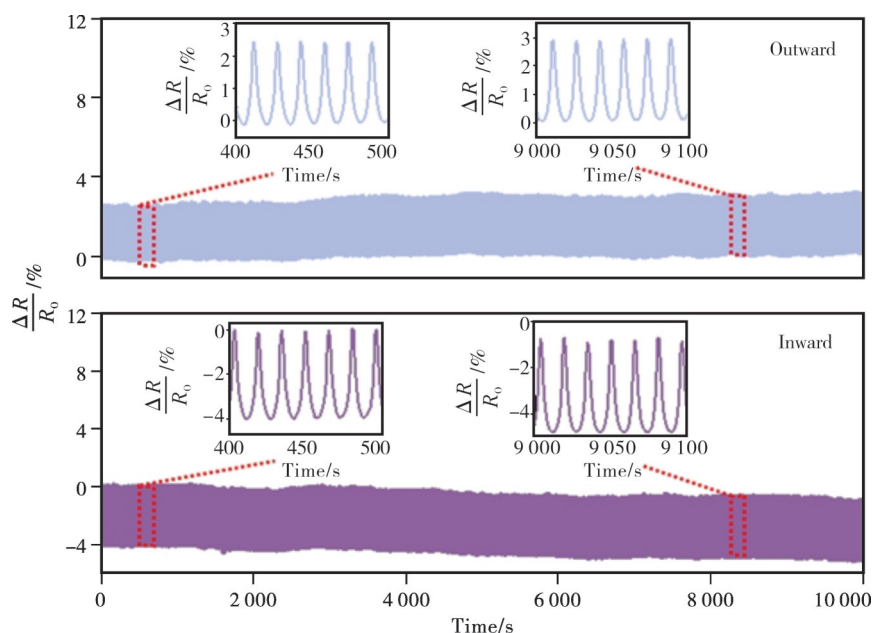


图3 不同碳纤维粉含量弯曲传感器的角度响应

Figure 3 The angular response of bending sensors with different CFP contents

为了进一步研究碳含量为 0.04 g·mL⁻¹ 的碳纤维弯曲传感器的耐用性和循环稳定性,对传感器进行了 $\pm 90^\circ$ 的循环弯曲测试,结果如图 4 所示。从图

4 可见:弯曲传感器分别在 10 000 s 内完成了超过 600 次的双向弯曲测试,并且传感器的弯曲性能保持着较好的稳定性;循环前后的传感器电阻变化

图4 0.04 g·mL⁻¹碳纤维弯曲传感器弯曲稳定性测试Figure 4 The bending stability test of 0.04 g·mL⁻¹ CFP bending sensor

率都表现了高度重复性,并且循环后的传感器电阻变化率只略高于循环前的电阻变化率,这说明 $0.04\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的碳纤维弯曲传感器具有高度的循环稳定性和较强的耐用性。

为了探究碳纤维弯曲传感器在可穿戴领域的应用,将 $0.04\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的碳纤维弯曲传感器紧密贴合在腓纶手套上,由受测试者佩戴手套并进行不同角度的手指关节弯曲测试,腓纶手套可以有效减少皮肤褶皱对测试的影响,提高测试结果的可靠性,测试结果如图5所示。从图5可见:当受测试者先以约为 30° 再以约为 45° 的角度弯曲时,传感器能够明显识别出弯曲角度变化,响应时间约为 0.4 s ;当手指伸直时,传感器的电阻变化率也能够回到初始值,表明通过碳纤维浆料制备的弯曲传感器有潜力实现可穿戴电子设备的应用。

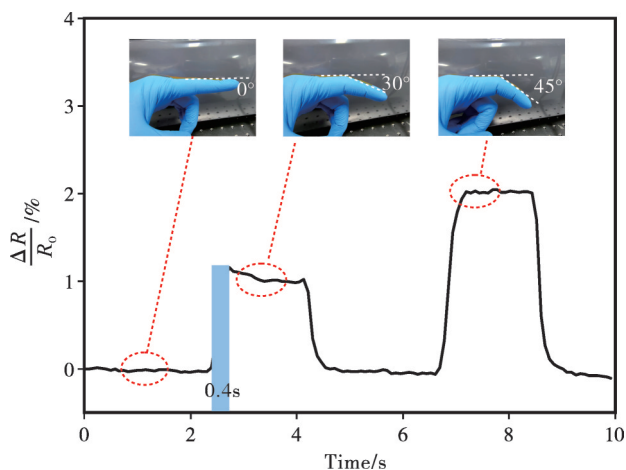


图5 $0.04\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 碳纤维弯曲传感器手指关节弯曲的响应测试

Figure 5 The bending response on finger joint for $0.04\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ CFP bending sensor

3 结论

以碳纤维粉末为功能性填料和乙基纤维素为胶粘剂,均匀混合配制出一种低成本的碳基传感浆料,并且成功地制备出结构简单的碳纤维弯曲传感器,同时探究了不同碳纤维含量对弯曲传感器性能的影响。当碳纤维含量为 $0.02\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,碳纤维粉末被乙基纤维素完全包覆,难以形成导电通路,不具有弯曲传感特性;当碳纤维含量为 $0.04\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,碳纤维膜出现大量的孔洞,可形成导电通路;当碳纤维含量为 $0.06\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,碳纤维膜出现大量的孔洞和微裂纹,依然可形成良好的导电通路。同时, 0.04 和 $0.06\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 碳纤维弯曲传感器可以精准识别不同弯曲角度具有双向识别特性。对比两种不同碳纤维

含量弯曲传感器的迟滞性和稳定性发现: $0.06\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 碳纤维弯曲传感器由于传感层存在微裂纹结构,发生正向大角度弯曲时微裂纹会进一步变大,破坏了传感器的稳定性; $0.04\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 碳纤维弯曲传感器传感性能最佳,具有较小的迟滞性、优异的稳定性和机械耐久性。将碳纤维弯曲传感器进行手指关节弯曲测试结果表明,其可以实现快速弯曲响应,可应用于可穿戴领域中。

参考文献:

- [1] WU Z, YANG F, YANG J, et al. Durable and flexible pet-based bending sensor obtained by immobilizing carbon nanotubes via surface micro-dissolution for body motion monitoring [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(1): 2100502.
- [2] WANG R, XU W, SHEN W, et al. A highly stretchable and transparent silver nanowire/thermoplastic polyurethane film strain sensor for human motion monitoring [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(11): 3119-3124.
- [3] JIN T, SUN Z, LI L, et al. Triboelectric nanogenerator sensors for soft robotics aiming at digital twin applications [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-12.
- [4] LUO Y, WANG Z, WANG J, et al. Triboelectric bending sensor based smart glove towards intuitive multi-dimensional human-machine interfaces [J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106330.
- [5] SHENZ, YI J, LI X, et al. A soft stretchable bending sensor and data glove applications [J]. *Robotics and Biomimetics*, 2016, 3(1): 1-8.
- [6] BAO W, RONG Q, CHEN F, et al. All-fiber 3D vector displacement (bending) sensor based on an eccentric FBG [J]. *Optics Express*, 2018, 26(7): 8619-8627.
- [7] XU S, CHANG W, LUO Y, et al. Compact robust vector bending sensor based on single stress-applying fiber [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 21(7): 9165-9170.
- [8] WANG Q, LIU Y. Review of optical fiber bending/curvature sensor [J]. *Measurement*, 2018, 130: 161-176.
- [9] ZHOU Y, WANG Y, LIU H, et al. High-sensitive bending sensor based on a seven-core fiber [J]. *Optics Communications*, 2021, 483: 126617.
- [10] 杨进, 孟柯好, 王雪. 柔性压力传感技术及发展趋势 [J]. *自动化仪表*, 2021, 42(1): 1-9.
- [11] MIN P, LI X, LIU P, et al. Rational design of soft yet elastic lamellar graphene aerogels via bidirectional freezing for ultrasensitive pressure and bending sensors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(34): 2103703.
- [12] 李凤超, 孔振, 吴锦华, 等. 柔性压阻式压力传感器的

- 研究进展[J]. 物理学报, 2021, 70(10): 7-24.
- [13] 尹锐, 张瑞明, 张均, 等. 碳基柔性压阻式压力传感器研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(12): 223-226.
- [14] PENG Y, ZHOU J, SONG X, et al. A flexible pressure sensor with ink printed porous graphene for continuous cardiovascular status monitoring[J]. *Sensors*, 2021, 21(2): 485.
- [15] LI Z, HU F, CHEN Z, et al. Fiber-junction design for directional bending sensors[J]. *Flexible Electronics*, 2021, 5(1): 1-8.
- [16] WANG H, TAO J, JIN K, et al. Multifunctional pressure/temperature/bending sensor made of carbon fibre-multiwall carbon nanotubes for artificial electronic application[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 154: 106796.
- [17] LI Q, LI J, TRAN D, et al. Engineering of carbon nanotube/polydimethylsiloxane nanocomposites with enhanced sensitivity for wearable motion sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(42): 11092-11099.
- [18] PENG X, ZHANG X, WANG R, et al. Printing of carbon nanotube-based temperature and bending sensors for high-temperature-resistant intelligent textiles[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(4): 1949-1957.
- [19] CAI G, WANG J, QIAN K, et al. Extremely stretchable strain sensors based on conductive self-healing dynamic cross-links hydrogels for human-motion detection[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(2): 1600190.
- [20] YANG Y F, TAO L Q, PANG Y, et al. An ultrasensitive strain sensor with a wide strain range based on graphene armour scales[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(24): 11524-11530.
- [21] SAHA B, BAEK S, LEE J. Highly sensitive bendable and foldable paper sensors based on reduced graphene oxide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(5): 4658-4666.
- [22] 刘双斌. 柔性传感器的基础设计与制备[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2020.
- [23] 丁瑜. 基于碳基复合材料的印刷弯曲传感器制备及性能研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2021.
- [24] 王晓宇. 基于碳系复合浆料的柔性薄膜传感器制备及性能研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2020.
- [25] LEE S, OH J, YANG J C, et al. A highly sensitive bending sensor based on controlled crack formation integrated with an energy harvesting pyramid layer[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(12): 1800307.

Preparation and Study of Flexible Thin Film Bending Sensors Based on Carbon Fiber Slurry

ZHOU Tingliang¹, ZHU Weigang¹, HU Fengming¹, ZHENG Jintao¹, WANG Zhile¹, PAN Yi¹,
LIU Xianzhe^{1*}, YAO Rihui², NING Honglong², LUO Jianyi^{1*}

(1. Research Center of Flexible Sensing Materials and Devices/School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices/Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: In this paper, a low-cost carbon-based sensing slurry was developed using carbon fiber powder (CFP) as a functional filler and ethyl cellulose as an adhesive. The carbon fiber slurry was directly scraped onto the surface of a polyimide film to form a carbon fiber sensing functional layer. Then a simple structured carbon fiber bending sensor was fabricated using copper foil as the electrode. The effect of CFP content on the performance of the bending sensor was explored. The results show that when the carbon fiber content is $0.02 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, the CFP is completely covered by ethyl cellulose, making it difficult to form a conductive pathway and no bending sensing characteristics. As the carbon fiber content gradually increases, a good conductive pathway is formed inside the CFP membrane, and a large number of holes and even micro-cracks are subsequently produced, which is conducive to the accurate identification of different bending angles and bidirectional identification characteristics of the sensor. The hysteresis and stability of the CFP bending sensor was performed in depth. The best sensing performance of $0.04 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ CFP bending sensor was obtained with less hysteresis, excellent stability and mechanical durability.

Keywords: carbon fiber slurry; carbon-based bending sensors; bidirectional identification; flexible wearable

(学术编辑: 黎小辉)