文章编号: 1007 - 4252(2022)04 - 0004 - 385 DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0037

石墨烯协同聚苯胺改性弹性氨纶织布的应变传感特性研究

李梦楠[1],马传国[1,2,3,*],陆美胭[1],肖鹏翔[1],戴培邦[1]

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院,桂林 541004; 2. 广西电子信息材料构效关系重点实验室,桂林 541004; 3. 电子信息材料与器件教育部工程研究中心,桂林 541004)

摘要: 本文分别以浸渍和原位聚合的方式将石墨烯(Gr)和盐酸(HCl)掺杂的聚苯胺(PANI)作为导电填料负载于弹性氨纶织布上,分别制备了 Gr/织布(GF)、PANI/织布(PF)以及 Gr/PANI/织布(GPF)柔性应变传感器,系统研究了不同制备条件下三种传感器的结构和应变传感特性。结果表明: 使用 1.5 M HCl 掺杂的 PANI 和 0.5 mg/mL 浓度的 Gr 分散液共同改性织物时,二者发挥了显著的协同增强作用,制得了综合传感性能最佳的 GPF 柔性应变传感器,该传感器具有较高的灵敏度(50%应变时为 15.96)、较快的响应时间(350 ms)、较宽的应变范围(0%~100%)以及优异的重复性(1 000 次)。对比三种器件发现,PF 的传感性能最差,而 GF 虽有较高的灵敏度(69.7),但其循环稳定性差。最后,组装的 GPF 传感器成功用于人体运动和物理行为监测,表明该传感器在人工智能和可穿戴等领域具有良好的应用前景。

关键词: 石墨烯; 聚苯胺; 氨纶织布; 协同作用; 柔性应变传感器

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Strain Sensing Property of Elastic Polyurethane Fabric Modified by Synergizing Graphene and Polyaniline

LI Meng-nan[1], MA Chuan-guo[1,2,3,*], LU Mei-yan[1], XIAO Peng-xiang[1], DAI Pei-bang[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Structure-Activity Relationship of Electronic Information Materials, Guilin 541004, China; 3. Engineering Research Center of Ministry of Education for Electronic Information Materials and Devices, Guilin 541004, China)

Abstract: In this work, the graphene (Gr) and hydrochloric acid (HCl) doping polyaniline (PANI) as conductive filler were loaded on the flexible polyurethane (PU) fabric by soaking and in-situ polymerization, respectively. Then the Gr/fabric (GF), PANI/fabric (PF) and Gr/PANI/fabric (GPF) flexible strain sensors were fabricated. The structure and strain sensing performance of the various sensors fabricated under different conditions were systematically studied. When PANI with 1.5 M doping and 0.5 mg/mL Gr

收稿日期: 2022-04-28; **修订日期:** 2022-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51763006); 广西电子信息材料构效关系重点实验室开放研究基金(201018-K).

作者简介: 李梦楠(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为功能高分子复合材料(E-mail: leemn1105@163.com).

通信作者: 马传国(1978-),男,博士,教授,主要研究方向为碳纳米材料/高分子复合材料(E-mail: machuanguo@guet.edu.cn).

dispersion solution were used to modify the fabric, the as-prepared GPF has the best comprehensive sensing performance. This is benefited from the significant synergistic effect of the PANI and Gr. Compared with the PF, the GPF has higher sensitivity (15.96 at 50% strain) and faster time response (350 ms), as well as wide strain range (0%~100%) and excellent repeatability (1 000 cycles). Although the sensitivity of GF is higher (69.7), the repeatability is poor than that of GPF. In addition, the GPF sensor has been successfully used to monitor human motion and physical behavior, showing a good application prospect in the fields of artificial intelligence and wearable devices.

Key words: Graphene; Polyaniline; Polyurethane fabric; Synergistic; Flexible strain sensor

0 引言

科技的进步和人工智能终端的普及应用使柔性电子产品迎来了广阔的发展前景,如各种柔性应变传感器被广泛应用于人机交互、智能机器人、医疗监测、人造皮肤等智能装备和生物医疗领域[1-3]。近年来,随着人们对可穿戴电子设备需求的不断增加,促进了柔性应变传感器的蓬勃发展[3-4]。硅橡胶、聚酰亚胺、聚氨酯等具有优异柔韧性的传统弹性体材料被作为基底引入到高效柔性应变传感器的制备[5-9]。灵敏度、响应时间以及稳定性都是传感器重要的性能指标,而透气性、舒适性、易加工性和生物兼容性等对优异的柔性应变传感器也十分重要[10]。

与传统的弹性体柔性基底相比,织物因具有亲肤舒适性和绿色环保性等优点,成为柔性传感器选用的热门基底材料[3,11]。同时,由于织物常采用编织技术制得,具有排列规整、孔径大且孔隙密集的特点,这不仅赋予织物优良的透气性、柔韧性和高弹性,还有助于使其作为导电填料的负载以提升器件传感性能,从而使织物成为替代传统柔性基底的候选者[10]。代坤等人[12]将石墨烯负载于不同网络结构的棉织物上,制备得到的应变传感器表现出良好的线性电流电压特性、快速的响应时间、优异的耐久性,以及低应变检测限能力。此外,其他相似的工作也证实了织物在柔性应变传感器中的潜在应用[13-15]。目前,碳系(石墨烯(Gr)、炭黑和碳纳米管)、金属纳米粒子和纳米线、高分子导电聚合物、MXene 以及杂化填料等导电填料,在制备高性能柔性应变传感器研究中受到广泛关注[5,16-19]。其中,Gr 不仅具有优异的电学稳定性和机械性等优点,还能以较小的添加量在显著提高基底导电性的同时保留基底原本的性能[15,20]。杨宁等人[21]以 Gr 为导电填料对三种不同弹性织物进行改性制备柔性传感器,通过电阻变化率与应变之间的关系证明了 Gr 适合用作于柔性传感器的导电填料。在另一方面,本征型导电聚合物材料因具有原料易得、制备工艺简单、化学及环境稳定性好等优点,同样常被作为制备传感器的导电填料[18,22]。Ke 等人[23]通过将聚苯胺(PANI)负载于羧基化聚丙烯腈织物上,成功制备了响应度良好、灵敏度高、线性范围宽以及具有良好选择性的 PANI@ PAN 柔性氨敏传感器。然而,由于导电填料自身的物理、化学性质或者制备过程存在局限性,使单一填料对传感器性能的提升效果具有一定的局限性[24]。最近相关研究表明,通过引入两种以上合适的填料,发挥协同作用可以全面提升传感器的电学、应变和传感性能[25-28]。Huang 等人[29]采用吸附还原工艺将零维银纳米颗粒负载于二维 MXene 薄片上,再进一步协同一维碳纳米管结合在电纺聚氨酯网络中,制备的多功能传感器具有灵敏度高、应变传感范围宽、响应时间快、稳定性和重复性好等特点,并且可精确检测人体剧烈和细微运动。

本文报道了一种工艺简单、成本较低的柔性应变传感器制备方法,通过在柔性氨纶织布表面负载 Gr 和原位聚合 PANI,期望 Gr 的负载有效弥补 PANI 灵敏度低的缺陷,同时,PANI 又提高 Gr 在织布上的稳定性,进而提升传感稳定性,以制备综合性能良好的可穿戴柔性应变传感器。重点探索 Gr 负载量和掺杂 PANI 的盐酸(HCl)对传感器性能的影响,并验证 Gr 和 PANI 协同制备传感器时,可以有效提高传感器的力学性能、稳定性和响应时间等各项传感指标,通过微观结构分析了二者的协同作用和传感机理。此外,还将传感器应用到人体行为检测中以考察其在人体可穿戴电子设备中良好的应用前景。

1 实验

1.1　实验试剂

苯胺(An) (纯度≥99.5%) 、过硫酸铵(纯度≥99.99%) ,均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 石墨烯(纯度>98%) 购买于深圳市穗恒科技有限公司; HCl(纯度为 36%~38%) 购买于廉江市爱廉化试剂有限公司; 无水乙醇(纯度>99.7%) 购买于四川西陇科学有限公司; 氨纶织布(PU) (工业级) 购买于浙江杭州辅料公司。

1.2　仪器与设备

电子天平(AR2130,上海奥豪斯仪器有限公司,中国) 、超声波清洗机(HN1006,广州市华南超声设备有限公司,中国) 、电热恒温鼓风干燥箱(XMTD-8222,上海精宏实验设备有限公司,中国) 、恒温磁力搅拌器(B11-3,上海司乐仪器有限公司,中国) 、场发射扫描电镜(SEM,FEI,Quanta FEG 450,美国) 、万能材料试验机(AG-X,SHIMADZU,中国) 、数字源表(Keithley 2400,吉时利,美国) 。

1.3　样品制备

采用无水乙醇和去离子水对织布进行清洗,并使用鼓风干燥箱进行干燥处理。(1) Gr/织布(GF) : 将干燥的织布分别浸泡于浓度为 0.5 mg/mL、1.0 mg/mL、1.5 mg/mL 的 Gr 溶液中并超声处理 10 min,待 Gr 充分负载于织布上后捞出放入烘箱进行干燥; (2) PANI/织布(PF) : 将干燥的织布置于 5 mL An 和 20 mL H_2O 的混合溶液超声处理 10 min,同时配置 30 mg/mL 过硫酸铵(APS) 溶液,并加入一定量(0.5 M、1 M、1.5 M 和 2 M) 的 HCl 混合均匀,然后将反应好的 An/织布放入其中反应 2 h,反应完成后使用去离子水冲洗掉表面未反应的 An 和杂质,最后放入烘箱进行干燥; (3) Gr/PANI/织布(GPF) : 将织布浸泡于 20 mg Gr 和 5 mL An 混合溶液中超声处理 10 min,使 Gr 和 An 可以充分负载于织布上,之后步骤同 PF 的制备; (4) 使用双面导电铜胶带贴于导电织布的两侧作为电极,固定于万能拉力机上并连接数字源表进行测试。制备及测试示意图如图 1 所示。

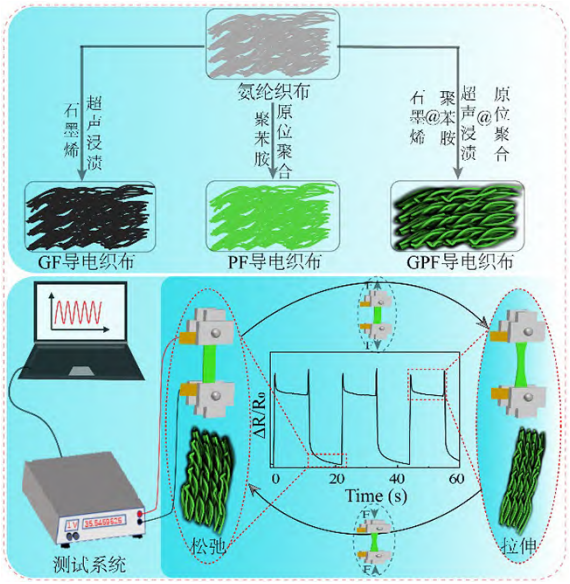

图 1　柔性应变传感器的制备及测试示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation and testing of flexible strain sensor

2　结果与讨论

2.1　不同填料对导电织布表面形貌的影响

图 2 给出了纯织布、GF、PF 和 GPF 的光学图以及 SEM 微观形貌。如图 2(a,d,g,j) 所示,纯织布在负载 Gr 和 PANI 后颜色发生显著变化,但织布长度均保持在 35 mm,说明在导电填料的负载过程中,分散液对织布的浸泡、PANI 聚合反应以及负载物的作用等因素对织布纤维的尺寸结构基本没有影响。高倍率下的 SEM 照片显示,纯织布单根纤维的表面比较光滑(图 2(c)) ,且纤维与纤维之间有较多的孔隙,纤维束松弛而呈有序的编织排列结构。当负载 Gr 后(图 2(f)) 可以清晰地观察到 Gr 片附着在织布纤维表面,且横跨不同纤维从而形成导电链和网络。同时,也注意到 Gr 团聚体呈松散的状态,暗示着 Gr 导电链的稳定性差,容易受到纤维变形的影响。图 2(i) 显示 PANI 均匀覆盖在织布表面,从而使织布具有一定的导电能力,然而 PANI 在负载过程中出现局部团聚现象,这将可能导致织布的电学性能不稳定。当 Gr 协同 PANI 制成复合填料负载于织布上后(图 2(l)) ,可以观察到 Gr 与 PANI 融合在一起,并均匀负载在织布表面,形成较为连续的导电网络。与单一填料负载(图 2(f,i)) 相比,Gr/PANI 对纤维包覆更完整,Gr 片在 PANI 作用下,彼此间以及与纤维间的相互作用更强,进而有利于导电网络的稳定化。这表明 Gr 和 PANI 的协同作用将会促进填料对织布的负载和导电网络的形成。此外,在负载导电填料之后纤维依然保留初始的间隙

和形貌，证明该负载策略并未对纤维或织布结构造成破坏。

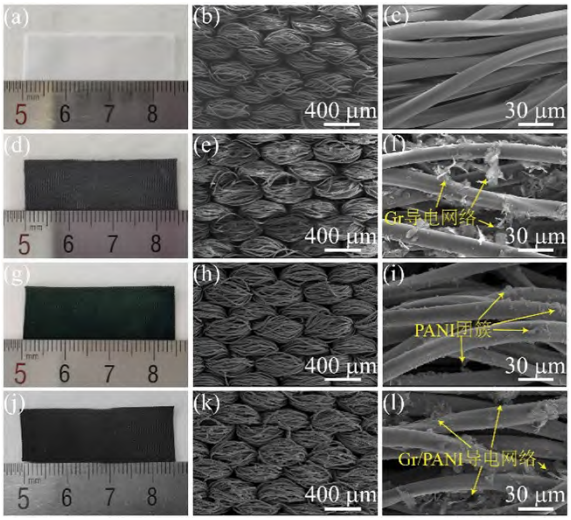

图 2 光学照片和 SEM 图像：(a–c) 纯织布；(d–f) GF；(g–i) PF 和(j–l) GPF

Fig. 2 Optical photographs and SEM images of (a–c) pure fabric; (d–f) GF; (g–i) PF and (j–l) GPF

2.2 不同填料对导电织布力学与电学性能的影响

为了研究织布负载导电填料前后的力学性能变化，对样品进行了应力–应变的多循环测试，如图 3(a～d)所示。纯织布、GF、PF 和 GPF 的拉伸应变为 110%时，其应力分别为 0.61×10^3 kPa、1.21×10^3 kPa、2.04×10^3 kPa 和 1.82×10^3 kPa，由此说明填料的引入限制了纤维的形变，进而影响了织布的柔韧性。此外，在应力–应变曲线拉伸过程中产生应力突变现象，这是纤维的编织排列结构造成的。在拉伸前期的纤维处于松弛状态，因此较小的应力作用下即可发生应变；随着拉伸的进行，纤维逐渐紧绷，直至当织布中几乎所有的纤维拉直时，则需要更大的应力才能使织布产生应变，因此在应力–应变曲线中出现应力突变的现象。为了研究不同填料负载的织布的柔韧性变化，对不同样品在 60%的应变状态下的弹性模量进行计算。纯织布、GF、PF 和 GPF 的弹性模量分别为 133.40 kPa、166.80 kPa、150.83 kPa 和 143.70 kPa，这也表明在使用 Gr 和 PANI 负载后，织布的柔韧性有所降低。传统的传感器基体材料如硅橡胶的弹性模量通常较大[30-31]，而织布的弹性模量相对较小，其主要原因是纤维之间存在大量的间隙，使得织布在拉伸过程中更容易产生变形，从而实现柔性应变传感器的大应变范围。如图 3(e)所示，纯织布、GF、PF 和 GPF 的断裂伸长率分别为 327.27%、257.28%、282.38%和 310.61%，表明在负载导电填料后，织布的断裂伸长率有所降低。对 GF、PF 和 GPF 进行了静态下的欧姆特性曲线测试，如图 3(f)所示，三种传感器都表现出较好的线性，说明导电织布均具有良好的导电性能；此外，也说明当织布稳定在一定的应变条件时，导电织布中的填料不会发生断裂、脱落等现象，从而使导电织布保持稳定的电阻响应。这不仅证明该实验方法的可靠性，还证明了该方法制备的导电织布具有优异的电学性能。

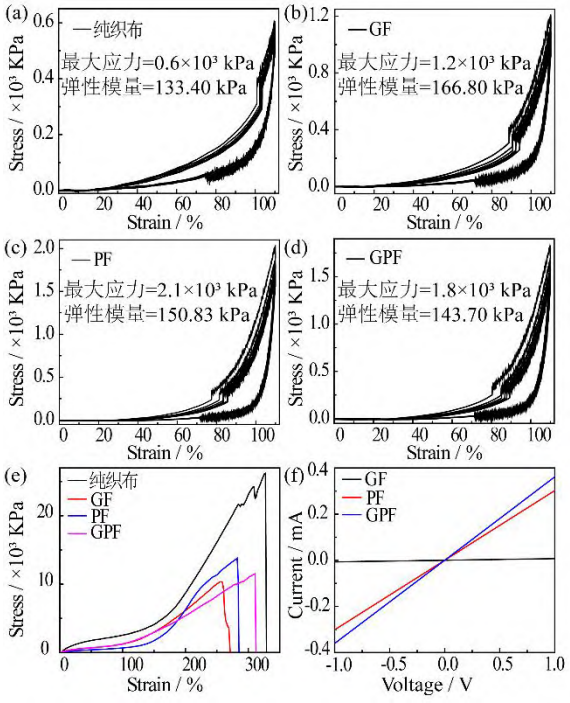

图 3 循环拉伸应力应变曲线：(a) 纯织布；(b) GF；(c) PF 和(d) GPF；(e) 应力–应变曲线；(f) 电流–电压特性曲线

Fig. 3 Cyclic stretch stress–strain curves of (a) purefabric; (b) GF; (c) PF and (d) GPF; (e) Stress–strain curves and (f) current–voltage characteristic curves

2.3 不同填料对器件传感响应的影响

从图 4(a)可以看出，采用不同 Gr 浓度制得的 GF 传感器均具有良好的传感响应，但是其相对电阻变化随着 Gr 浓度的增加而降低且不稳定，其原因是较大 Gr 浓度会引起 Gr 在织布中的堆积，因此在拉伸状态下不会引起大的电阻变化，从而降低传感响应；此外，由于 Gr 在纤维上的附着力较差，在循环拉

伸过程中使得 Gr 发生断裂和脱落,从而导致其传感性能不稳定。因此,为了良好的传感性能,在后续实验中选用 Gr 的浓度为 0.5 mg/mL。通过不同 HCl 掺杂浓度制备的 PF 传感器的性能对比,如图 4(b) 所示,传感器整体响应良好,且随 HCl 浓度的增加而稳定,尤其当其浓度达到 1.5 M 时,传感性能不会随器件工作的进行而出现衰减,因此基于成本和性能的考量,后续实验选用 HCl 的掺杂浓度为 1.5 M。通过对比不同拉伸速率下 GF、PF 和 GPF 传感器的传感性能(图 4(d~f)) 发现三种传感器均表现出较为明显的电阻响应。其中 GF 传感器在 100 mm/min 速度下拉伸时,其电阻响应随拉伸的进行逐渐增大,而在 300 mm/min 以上速率拉伸时,电阻响应趋于稳定。这可能是由于 GF 传感器具有较高的弹性模量,从而在使用较慢的速率拉伸时,其内部发生缓慢脆性断裂致使 Gr 断裂或脱落,使得电阻逐渐增加; 当使用较快的速率拉伸时,GF 传感器内部能够快速到达断裂,而在传感器的快速回复中又重新接触,使电阻又恢复到初始状态,从而使得 GF 传感器在较快的拉伸速率下电阻响应稳定。PF 传感器相比 GF 传感器电阻响应略差,由于 PF 传感器中 PANI 紧密负载在纤维表面(如图 2(i) 所示) ,且 PANI 粒径较小,在拉伸过程中不会引起纤维之间大面积的接触与断开,所以其电阻随拉伸的变化程度没有 GF 传感器显著且表现出不稳定的电阻响应。相对单一填料而言 GPF 传感器得益于具有较低的弹性模量,因此具有相对较高的柔韧性和较低的刚性,所以在拉伸时纤维发生断裂的几率小,从而使得 GPF 传感器即使在较低的拉伸速率下依然具有稳定的电阻响应; 另外由于导电填料负载时,填料是附着在纤维表面,所以在拉伸时不会导致初始电阻明显地波动,从而使该类传感器整体表现出稳定的响应。

图 4(c) 展示了不同导电织布电阻随应变的相对变化率,其斜率代表传感器的灵敏度($K=(\Delta R/R_0)/\varepsilon$,其中 ΔR 为电阻变化量,R_0 为初始电阻,ε 为相对应变) [32]。电阻-应变曲线可分为两个阶段(阶段一为 0%~36%,阶段二为 36%~62%) 。第一阶段: 随着拉伸的进行,纤维由松弛逐渐向紧绷变化,但此时纤维簇还未分开,因此虽有电阻变化,但电阻相对变化率并不大; 第二阶段: 纤维簇随拉伸的进行逐渐分开,导电织布中的孔隙扩展,内部的导电通道数量急剧降低,从而致使电阻增大,最终使得 K 也迅速增加(K_{GF} 从 22.85 增加到 69.66,K_{PF} 从 0.23 增加到 0.24,K_{GPF} 从 13.12 增加到 15.96) ; 当纤维簇完全分开时,电阻响应逐渐趋于稳定。其中 GF 传感器的 K 迅速增加是由于相对于 PF 和 GPF 传感器而言,GF 传感器在拉伸前相邻纤维之间形成部分导电通路(如图 2) ,随着拉伸的进行,不仅距离变远会引起电阻增大,部分 Gr 粒子的脱落和断裂也会引起纤维之间的导电通道断开,所以其相对电阻变化更加明显; 而 PF 传感器在拉伸前有很少的相邻纤维在彼此间形成导电通路,所以在拉伸时断开的导电通路也相对较少,以至于 K 变化小。另外,使用 Gr 协同 PANI 负载后的 K 值要高于其他大部分同类型柔性应变传感器(如表 1 所示) ,由此证明 Gr 和 PANI 协同作用的可行性。

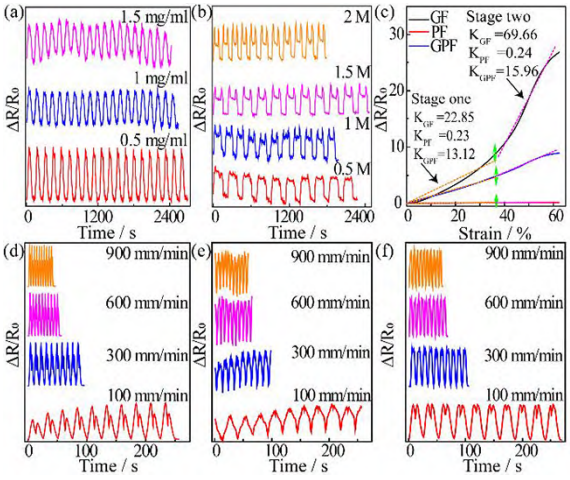

图 4　(a) 和(b) 为 GF 和 PF 传感器在 30 mm/min 拉伸速率和 38%应变下的传感响应; (c) 传感器的灵敏度; (d) GF、(e) PF 和(f) GPF 传感器在 38%应变和不同拉伸速率下的传感响应

Fig. 4Sensing response of (a) GF sensor and (b) PF sensor at a strain of 38% and the rate of 30 mm/min; (c) Gauge factor of sensor. Sensing response of (d) GF, (e) PF and (f) GPF sensor during a cyclic loading at a strain of 38% and different stretch rates

表 1　其他相似类型柔性应变传感器性能

Table 1 Performance of others similar type flexible strain sensors

传感层材料	灵敏度/应变	应变范围	年份	文献
Gr/尼龙织物	9.78/0%~12% 47.6/12%~19%	≤19%	2019	[33]

传感层材料	灵敏度/应变	应变范围	年份	文献
rGO/聚酯/氨纶包纱	6.4/0.38% 11.4/0.6%	≤60%	2019	[34]
GNPs/CB/羊毛纱线	5/0%~127% 7.75/127%~200%	≤200%	2019	[35]
石墨烯/涤纶织物	47/0%~2% 6.7/2%~10%	≤10%	2020	[36]
PPy/PDA/涤纶/氨纶织物	1.73/0%~100%	≤100%	2021	[37]
MXene@棉织物	4.11/0%~15%	≤15%	2021	[38]
石墨烯/氨纶织物	−19.6/0%~40% −34.3/40%~60%	≤60%	2021	[39]
CNTs/AgNPs/氨纶纤维	58.5/0%~20%	≤200%	2021	[40]
Gr/PANI/氨纶织布	13.12/0%~36% 15.96/36%~62%	≤100%	2022	本工作

图 5 所示为三种柔性应变传感器在拉伸和非拉伸状态下的 SEM 图。在非拉伸状态时，蓬松态的纤维使得纤维与纤维之间相互接触，导电接触面积较大，在导电织布内部形成良好的导电三维网络；而当织布处于拉伸状态时，得益于织布特殊的纬平针织结构[41]，成股的纤维在单轴拉伸方向逐渐分开，从而在织布内形成较大的孔隙，如图 5(c,f,i) 所示，织布内部的一部分导电网络暂时断开引起电阻增大。从图 5(g) 可以看出，GPF 传感器相对 GF 传感器和 PF 传感器有更加均匀和完善的导电网络，而这也是 GPF 传感器的灵敏度相对 GF 传感器较低但又高于 PF 传感器的原因。由于 Gr 对织布的粘附力较小，在拉伸过程中容易引起断裂和脱落(图 5(b))，而吸附在织布上的 An 单体在自聚合的过程中正好弥补了这一缺陷，形成了较为稳定的 GPF 导电网络，在拉伸过程中不易引起电阻的突变，所以其灵敏度曲线表现出线性且传感性能更加稳定，从而证实了上述的推论。

根据上述结果，推断传感器的导电机理可能有两个：其一是接触面积的改变，当传感器受到拉伸作用时，不同的氨纶纤维簇将会发生分离(如图 5 所示)，从而导致接触面积的减少，导电通路减少，电阻增加；此外，由于 Gr 片是以层状附着于柔性纤维表面，在拉伸过程中，Gr 将会发生相互的滑动，减少了彼此间的堆叠或者接触，最终使接触电阻进一步增加。当拉伸作用撤销时，导电通路恢复，Gr 也再次接触，电阻恢复到拉伸前数值。其二是当传感器受到拉伸作用时，会出现裂纹扩展效应[42-43]，即在应力集中区域的导电填料容易发生断裂形成裂纹，并且裂纹数量和宽度随着拉伸进行将会逐渐增多，致使导电通路减少，最终使得器件的电阻增加；当受到的应变得到释放后，先前的裂纹边缘将会重新连接，电阻同样降低到拉伸前数值。在上述两种电阻变化机理的作用下，使得传感器能够在较小的拉伸作用下也能展现出较为明显的电阻增强，而在应变释放后，传感器的电阻恢复。

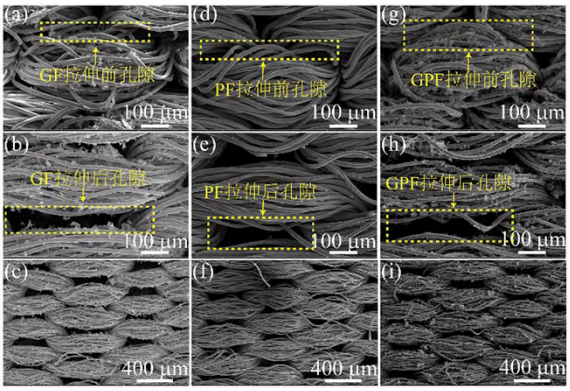

图 5 不同传感器拉伸前后的 SEM 图。GF:(a) 拉伸前和(b,c) 拉伸后；PF:(d) 拉伸前和(e,f) 拉伸后；GPF:(g) 拉伸前和(h,i) 拉伸后

Fig. 5 SEM images of the different sensors before and after stretch. GF: (a) before and (b,c) after stretch. PF: (d) before and (e,f) after stretch. GPF: (g) before and (h,i) after stretch

2.4 拉伸速率和应变对 GPF 传感器性能的影响

从图 6(a) 可以看出，GPF 传感器在较低拉伸速率下依然能表现出良好的传感响应。拉伸速率为 10 mm/min 时，器件的传感响应在拉伸初期不稳定，但随着拉伸进行逐渐趋于稳定，这是由于较低的拉伸速率使得导电填料在工作中受到的突变的力学变化较低，导致器件内部的导电网络没有完全建立；随着拉伸速率增大，传感响应逐渐趋于稳定，从而证明该类传感器具有较为宽泛的工作速率范围(10~900 mm/min)。GPF 传感器在不同应变下的传感性能

测试曲线如图 6(b) 所示,在不同的应变条件下 GPF 传感器均表现出稳定的响应信号,说明该类传感器具有多种应变范围的应用潜力,并且证明该类传感器比大部分同类型的应变传感器具有更为广泛的应变响应范围,如表 1 所示。同时,从 GPF 传感器的电流-电压特性($I-V$) 曲线测试可以看出(图 6(c)) ,GPF 传感器在较大的应变范围(0%~100%) 均保持较好的线性,随着拉伸应变的增加,导电纤维簇逐渐分开引起电阻增大,但相互缠绕的纤维又补偿了整个电阻的变化,使电流在较大的应变下依然保持线性,从而进一步证明 GPF 传感器具有较大应变范围的拉伸稳定性。

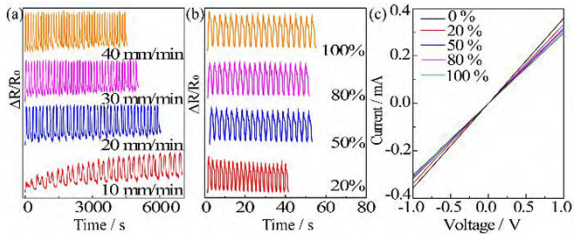

图 6　(a) GPF 传感器在 38% 应变和不同拉伸速率下的传感响应; (b) GPF 传感器在 900 mm/min 拉伸速率和不同应变下的传感响应; (c) GPF 传感器在不同应变下的 $I-V$ 曲线

Fig. 6 (a) Sensing response of GPF sensor during a cyclic loading at a strain of 38% and different stretch rates; (b) Sensing response of GPF sensor during a cyclic loading at different strain and rate of 900 mm/min; (c) $I-V$ curves of the GPF sensor under various applied strains

2.5　不同填料对响应时间的影响

图 7 显示了三种柔性应变传感器在拉伸-释放过程中的响应度。在未施加力之前,传感器的电阻均保持稳定,在 900 mm/min 的拉伸速率下迅速施加 20%的应变,传感器的电阻急剧增加,10 s 后迅速撤去外力,电阻又恢复至初始状态。单次拉伸的传感测试中显示 GF 传感器的响应时间和恢复时间分别为 529 ms 和 537 ms,如图 7(a) 所示。PF 传感器表现出与 GF 传感器相似的结果,如图 7(b) 所示,其响应时间和恢复时间分别为 524 ms 和 527 ms。图 7(c) 为 GPF 传感器的传感特性测试结果,可以看出传感器具有优异而稳定的传感输出以及快速的响应,其响应时间和恢复时间分别为 350 ms 和 532 ms,这是由于 Gr 和 PANI 的协同作用弥补了单填料导电性差和接触不良的缺陷,使器件在拉伸过程中依然维持着良好的导电网络结构。

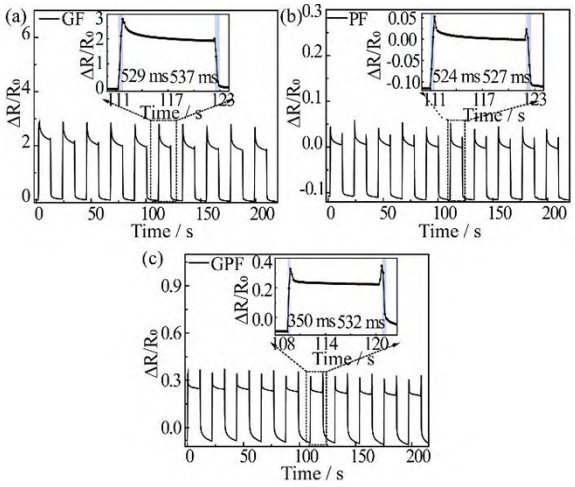

图 7　(a) GF,(b) PF 和(c) GPF 传感器的响应时间

Fig. 7 Response time of (a) GF, (b) PF and (c) GPF sensor

2.6　GPF 传感器的稳定性

为了测试传感器的稳定性,在 30% 应变下以 900 mm/min 的拉伸速率对 GPF 传感器进行 1 000 次的重复拉伸-释放循环测试。如图 8 所示,拉伸后的电阻迅速增加,释放后又迅速恢复初始状态。从拉力循环应变中可以看出传感器整体表现出较好的重复性和稳定性。从插图放大图中可以看出,传感器在前后都表现出稳定的响应信号,在循环拉伸-释放 1 000 次之后,电阻相对变化量几乎保持不变,说明传感器在多次拉伸-释放后依然保持较好的导电网络,同时说明该传感器具有良好的稳定性。

2.7　GPF 传感器的人体运动监测应用

为了获得该传感器在人体物理监测中的实用性,将传感器附于人体进行动作监测,如图 9 所示。图 9(a) 为 GPF 传感器固定于脸部重复鼓气-放松测试,其电阻响应曲线可以清楚地监测到脸部变化情况。图 9(b) 和图 9(c) 为使用传感器对肘关节的运动状态进行监测,每隔 5 s 手臂重复弯曲(45°和 90°) ,电阻响应随手臂弯曲运动呈现规律性响应,并且不同弯曲角度呈现不同程度的响应。图 9(c) 和图 9(d) 为人体手指重复弯曲(45°和 90°) 的运动状态监测曲线,随着手指弯曲程度的增加,传感器响应越明显,说明该类传感器对手指的运动状态同样有明显的响应。该实验结果表明该柔性应变传感器可以用于人体运动监测,在未来可穿戴领域有广阔的

应用前景。

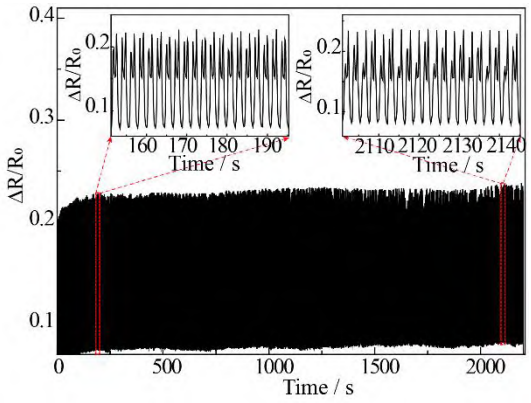

图 8 GPF 传感器在 30%应变和 900 mm/min 速率下的 1 000 次循环周期中的稳定性

Fig. 8 Stability of GPF sensor during 1 000 cycles at a strain of 30% and a rate of 900 mm/min

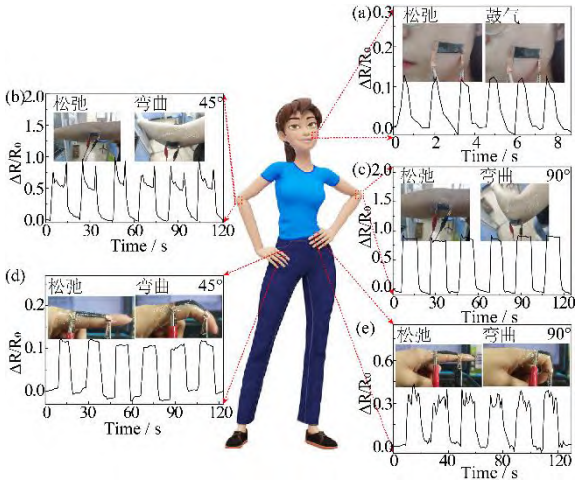

图 9 GPF 传感器对各种人体动作的监测。(a) GPF 传感器粘贴于脸部用于检测脸部鼓气-放松; GPF 传感器安装在肘部(b)和手指(d)以测试从 0°~45°的弯曲传感行为; GPF 传感器安装在(c)肘部和(e)手指以测试从 0°~90°的弯曲传感行为

Fig. 9 Various human motions monitored by GPF sensor. (a) The GPF sensor stuck on face to detect air-blowing and releasing; the GPF sensor was attached on elbow (b-c) and finger (d-e) to test the sensing behaviors towards bending from 0° to 45° and from 0° to 90°, respectively

3 结论

本文选用普通弹性氨纶织布为基底,采用浸渍和原位聚合法负载 Gr 和 PANI,分别制备了单一负载和协同负载三种柔性应变传感器。通过电学性能测试和微观结构分析发现,Gr 和 PANI 成功协同增强了 GPF 传感器的传感性能。此外,通过系统研究 Gr 分散液浓度和掺杂 PANI 的 HCl 浓度对传感器性能的影响,确定了其最佳条件分别为 0.5 mg/mL 和 1.5 M。单一负载 Gr 传感器的灵敏度(69.7)最高,但其重复稳定性较差。单一负载 PANI 传感器的重复稳定性较好,但灵敏度最差。而 Gr 和 PANI 协同作用下,有效增强了 Gr/PANI 导电网络,提高了 Gr 导电链的稳定性,同时又保持了对应变的灵敏度,从而获得了综合传感性能优异的 GPF 柔性应变传感器。且该传感器表现出良好的多重应变速度响应(10~900 mm/min 响应良好)、宽泛的响应范围(0%~100%)、快速响应时间(350 ms)和优异的稳定性(1 000 次循环以上)。最后通过人体运动状态监测发现该传感器可以检测到人体手指、手肘以及脸部呼吸等动作,展示了其在人体可穿戴上的可观应用前景。

参考文献:

[1] Liu J, Liu M, Bai Y, et al. Recent progress in flexible wearable sensors for vital sign monitoring [J]. Sensors, 2020, 20(14): 4009-4035.

[2] Liu X, Wei Y, Qiu Y. Advanced flexible skin-like pressure and strain sensors for human health monitoring [J]. Micromachines, 2021, 12(6): 695-725.

[3] Wang X, Yu J, Cui Y, et al. Research progress of flexible wearable pressure sensors [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021, 330: 112838.

[4] 汪 康, 喻 研. 柔性压阻式压力传感器应用与展望 [J]. 功能材料与器件学报, 2022, 28(1): 68-78.

[5] Han F, Li M, Ye H, et al. Materials, electrical performance, mechanisms, applications, and manufacturing approaches for flexible strain sensors [J]. Nanomaterials, 2021, 11(5): 1220-1251.

[6] Ma Z, Li H, Jing X, et al. Recent advancements in self-healing composite elastomers for flexible strain sensors: materials, healing systems, and features [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021, 329: 112800.

[7] 马振萍, 谢智晖, 陈 卓, 等. 基于超分子弹性体的柔性传感器的研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2021, 27(3): 165-173.

[8] Song D, Li X, Li X, et al. Hollow-structured MXene-PDMS composites as flexible, wearable and highly bendable sensors with wide working range [J]. Journal of Colloid and

Interface Science, 2019, 555: 751-758.

[9] Li X, Li Y, Li X, et al. Highly sensitive, reliable and flexible piezoresistive pressure sensors featuring polyurethane sponge coated with MXene sheets [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 542: 54-62.

[10] Zhang M, Wang C, Wang H, et al. Carbonized cotton fabric for high-performance wearable strain sensors [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(2): 1604795-1604802.

[11] Cui C, Fu Q, Meng L, et al. Recent progress in natural biopolymers conductive hydrogels for flexible wearable sensors and energy devices: materials, structures, and performance [J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 4(1): 85-121.

[12] Zheng Y, Li Y, Zhou Y, et al. High-performance wearable strain sensor based on graphene/cotton fabric with high durability and low detection limit [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(1): 1474-1485.

[13] 曹少杰, 杨奥林, 肖学良. 棉织物/PVA/CNTs 复合柔性压阻式压力传感器的制备与性能研究 [J]. 传感技术学报, 2021, 34(6): 728-732.

[14] Yan T, Wang Z, Pan Z. Flexible strain sensors fabricated using carbon-based nanomaterials: A review [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2018, 22(6): 213-228.

[15] Yu R, Zhu C, Wan J, et al. Review of graphene-based textile strain sensors, with emphasis on structure activity relationship [J]. Polymers, 2021, 13(1): 151-173.

[16] Cai G, Yang M, Xu Z, et al. Flexible and wearable strain sensing fabrics [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 396-403.

[17] Yan T, Wu Y, Yi W, et al. Recent progress on fabrication of carbon nanotube-based flexible conductive networks for resistive-type strain sensors [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021, 327: 112755.

[18] Cochrane C, Lewandowski M, Koncar V. A flexible strain sensor based on a conductive polymer composite for in situ measurement of parachute canopy deformation [J]. Sensors, 2010, 10(9): 8291-303.

[19] 宋德魁, 施潇虎, 刘　楠. MXene 基生物电子材料的研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2021, 27(5): 383-395.

[20] Wu Y, Yan T, Pan Z. Wearable carbon-based resistive sensors for strain detection: a review [J]. IEEE Sensors Journal, 2020, 21(4): 4030-4043.

[21] 杨　宁, 王　进, 田明伟. 石墨烯改性弹性织物的应变传感性能研究 [J]. 棉纺织技术, 2021, 49(8): 14-17.

[22] Guo D, Pan X, He H. A simple and cost-effective method for improving the sensitivity of flexible strain sensors based on conductive polymer composites [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2019, 298: 111608-111616.

[23] Ke F, Zhang Q, Ji L, et al. Electrostatic adhesion of polyaniline on carboxylated polyacrylonitrile fabric for high-performance wearable ammonia sensor [J]. Composites Communications, 2021, 27: 100817-100822.

[24] Ai Y, Lou Z, Chen S, et al. All rGO-on-PVDF-nanofibers based self-powered electronic skins [J]. Nano Energy, 2017, 35: 121-127.

[25] Meng Q, Zhao Y, Liu Z, et al. Flexible strain sensors based on epoxy/graphene composite film with long molecular weight curing agents [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(35): 47906-47916.

[26] Song P, Wang G, Zhang Y. Preparation and performance of graphene/carbon black silicone rubber composites used for highly sensitive and flexible strain sensors [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021, 323: 112659-112666.

[27] He Y, Ming Y, Li W, et al. Highly stable and flexible pressure sensors with modified multi-walled carbon nanotube/polymer composites for human monitoring [J]. Sensors, 2018, 18(5): 1338-1353.

[28] Zhang W, Liu Q, Chen P. Flexible strain sensor based on carbon black/silver nanoparticles composite for human motion detection [J]. Materials, 2018, 11(10): 1836-1849.

[29] Huang J, Zhao M, Hao Y, et al. Flexible, stretchable, and multifunctional electrospun polyurethane mats with 0D-1D-2D ternary nanocomposite-based conductive networks [J]. Advanced Electronic Materials, 2021, 7(1): 2000840-2000852.

[30] Li Z, Brokken-Zijp J C M, With G d. Determination of the elastic moduli of silicone rubber coatings and films using depth-sensing indentation [J]. Polymer 2004, 45: 5403-5406.

[31] Zhai M, McKenna G B. Elastic modulus and surface tension of a polyurethane rubber in nanometer thick films [J]. Polymer 2014, 55: 2725e2733.

[32] Zhou Y, Zhan P, Ren M, et al. Significant stretchability enhancement of a crack-based strain sensor combined with high sensitivity and superior durability for motion monitoring [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(7): 7405-7414.

[33] Lu S, Wang S, Wang G, et al. Wearable graphene film

strain sensors encapsulated with nylon fabric for human motion monitoring [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2019, 295: 200-209.

[34] Bai M, Zhai Y, Liu F, et al. Stretchable graphene thin film enabled yarn sensors with tunable piezoresistivity for human motion monitoring [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 18644.

[35] Souri H, Bhattacharyya D. Highly stretchable and wearable strain sensors using conductive wool yarns with controllable sensitivity [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2019, 285: 142-148.

[36] Wang H, Cheng T, Huang C, et al. High sensitivity and flexible fabric strain sensor based on electrochemical graphene [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2021, 60(SC): Sccd04.

[37] 王晓菲，万爱兰，沈新燕. 基于聚多巴胺修饰的聚吡咯导电织物制备与应变传感性能 [J]. 纺织学报, 2021, 42(6): 114-120.

[38] Liu L, Wang L, Liu X, et al. High-performance wearable strain sensor based on MXene@cotton fabric with network structure [J]. Nanomaterials, 2021, 11(4): 889-899.

[39] Song X, Liu X, Peng Y, et al. A graphene-coated silk-spandex fabric strain sensor for human movement monitoring and recognition [J]. Nanotechnology, 2021, 32(21): 215501.

[40] Lei D, Zhang H, Liu N, et al. Tensible and flexible high-sensitive spandex fiber strain sensor enhanced by carbon nanotubes/Ag nanoparticles [J]. Nanotechnology, 2021, 32(50): 505509.

[41] 王金凤，龙海如. 基于导电纤维针织物的柔性传感器研究 [J]. 纺织导报, 2011, 05: 76-79.

[42] Gong S, Lai D T H, Su B, et al. Highly stretchy black gold E-skin nanopatches as highly sensitive wearable biomedical sensors [J]. Advanced Electronic Materials, 2015, 1(4): 1400063.

[43] 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.