

## 基于微结构的柔性压力传感器设计、制备及性能

金凡 吕大伍 张天成 沈文锋 李佳 谭瑞琴

### Design, fabrication and performance of flexible pressure sensors based on microstructures

JIN Fan, LV Dawu, ZHANG Tiancheng, SHEN Wenfeng, LI Jia, TAN Ruiqin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210520.004>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于膨胀石墨/聚二甲基硅氧烷复合材料的柔性压力传感器及加热除冰的应用

Flexible piezoresistive sensor and heating de-icing performance based on expanded graphite/polydimethylsiloxane composite

复合材料学报. 2021, 38(2): 461–469 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200603.002>

#### 基于可膨胀微球/聚二甲基硅氧烷复合介电层的柔性电容式压力传感器

Flexible capacitive pressure sensor based on expandable microsphere/ polydimethylsiloxane composite dielectric layer

复合材料学报. 2021, 38(7): 2152–2161 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201110.005>

#### 纸基柔性导电复合材料的研究进展

Research progress of paper-based flexible conductive composite materials

复合材料学报. 2021, 38(8): 2446–2458 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210426.004>

#### 新型三明治结构聚二甲基硅氧烷/聚偏氟乙烯-纳米Ag线/聚二甲基硅氧烷柔性应变传感器的制备与性能

Preparation and properties of a novel sandwich structure polydimethylsiloxane/polyvinylidene fluoride-Ag nanowires/polydimethylsiloxane flexible strain sensor

复合材料学报. 2020, 37(5): 1024–1032 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190923.001>

#### 基于阵列传感器的复合材料结构损伤MUSIC成像方法

A damage imaging method based on MUSIC algorithm of linear sensor array for composite structure

复合材料学报. 2017, 34(2): 456–462 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160616.003>

#### 多壁碳纳米管界面传感器及其在纤维缠绕压力容器原位监测中的应用

Multi-walled carbon nanotube interfacial sensor and its application in in-situ monitoring of the filament wound pressure vessel

复合材料学报. 2020, 37(2): 336–344 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190417.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210520.004

基于微结构的柔性压力传感器  
设计、制备及性能



分享本文

金凡<sup>1</sup>, 吕大伍<sup>2</sup>, 张天成<sup>1</sup>, 沈文锋<sup>2</sup>, 李佳<sup>2</sup>, 谭瑞琴<sup>\*1</sup>

(1. 宁波大学 信息科学与工程学院, 宁波 315211; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

**摘要:** 随着科技的快速发展, 电子皮肤和柔性可穿戴设备由于在人体运动、健康监测、智能机器人等领域具有重要应用而引起了人们广泛的关注。传统的基于贵金属或金属氧化物半导体的压力传感器成本高、柔韧性差, 而新型的基于微结构的柔性压力传感器具有灵敏度高、应变范围宽、低成本、低功耗、响应速度快等优势, 在电子皮肤和柔性可穿戴设备等方面发挥重要作用, 成为当前柔性电子材料与器件主要研究热点之一。本文系统总结了近年来颇受关注的基于金字塔形、微球形、微柱形、仿生结构、褶皱等不同柔性基底微结构和多孔导电聚合物材料的柔性压力传感器在材料选择、结构设计、制备方法、传感性能等方面取得的重要进展, 并对柔性压力传感器的未来发展进行了展望。

**关键词:** 可穿戴器件; 柔性压力传感器; 导电聚合物; 功能纳米复合材料; 微结构

**中图分类号:** O69; TB33; TP212 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)10-3133-18

Design, fabrication and performance of flexible pressure sensors  
based on microstructures

JIN Fan<sup>1</sup>, LV Dawu<sup>2</sup>, ZHANG Tiancheng<sup>1</sup>, SHEN Wenfeng<sup>2</sup>, LI Jia<sup>2</sup>, TAN Ruiqin<sup>\*1</sup>

(1. Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** With the rapid development of science and technology, electronic skin and flexible wearable devices have attracted wide attention because of their important applications in human motion, health monitoring, intelligent robots and other fields. The traditional pressure sensors based on noble metal or metal oxide semiconductor have high cost or poor flexibility, while the flexible pressure sensors based on microstructures have the advantages of high sensitivity, wide strain range, low cost, low power consumption and fast response, which play an important role in electronic skin and flexible wearable devices and have become one of the main research hotspots of materials and devices in flexible electronics. This review systematically summarizes the important progress made in the material selection, structural design, preparation methods and sensing performance of flexible pressure sensors based on different flexible substrate microstructures such as pyramid, microsphere, micro-column, bionic structure and fold and porous conductive polymer materials. Finally, the future development of flexible pressure sensors is prospected.

**Keywords:** wearable device; flexible pressure sensor; conductive polymer; functional nanocomposite; micro-structure

在自然界和人们的基本行动中, 压力被定义为两个接触物体表面的作用力。压力的产生与地球的重力和物体间的接触息息相关。在人体内部, 正常的生理活动也会产生各种压力, 比如血压、

收稿日期: 2021-03-19; 录用日期: 2021-05-14; 网络首发时间: 2021-05-21 08:44:37  
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210520.004>  
基金项目: 浙江省公益技术研究计划 (LGG21F040001); 宁波市自然科学基金 (202003N4362; 2018A610073; 202003N4332); 宁波大学王宽诚基金  
通信作者: 谭瑞琴, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为半导体型传感材料及柔性电子器件相关研究 E-mail: [tanruiqin@nbu.edu.cn](mailto:tanruiqin@nbu.edu.cn)  
引用格式: 金凡, 吕大伍, 张天成, 等. 基于微结构的柔性压力传感器设计、制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(10): 3133-3150.  
JIN Fan, LV Dawu, ZHANG Tiancheng, et al. Design, fabrication and performance of flexible pressure sensors based on microstructures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(10): 3133-3150(in Chinese).

心跳、脉搏等<sup>[1-2]</sup>。随着互联网和智能终端的快速发展,灵活且可扩展的触觉压力感测技术也迎来了迅猛发展,其在人体健康诊断<sup>[3-12]</sup>、人体运动监测<sup>[13-15]</sup>、智能机器人<sup>[16]</sup>、电子皮肤<sup>[17-20]</sup>、触摸屏<sup>[21-22]</sup>等领域都有广泛的应用。根据压力传感器应用场景的不同,可将其大致分为可植入式和可穿戴式两大类(图1)。

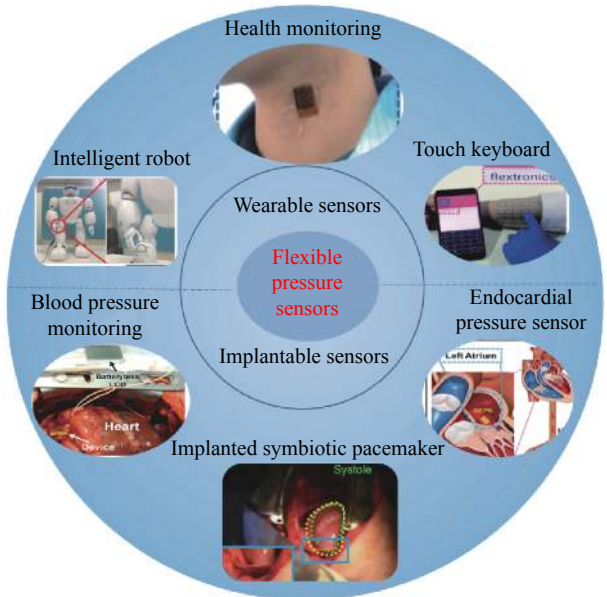


图1 柔性压力传感器的应用前景<sup>[3-5, 7, 16, 22]</sup>

Fig. 1 Promising applications of the flexible pressure sensors<sup>[3-5, 7, 16, 22]</sup>

应用于人体运动和健康监测的压力传感器作为一种重要的人体压力信号采集器件,不仅要求具备高灵敏度和宽感测范围,还应具备良好的柔韧性、皮肤贴合度和耐用性。然而,传统的压力传感器大多是由金属或半导体材料构成,其应变感测范围窄,且灵敏度有限<sup>[23]</sup>。与传统的压力传感器相比,柔性压力传感器采用了柔性基底及柔性导电高分子功能材料,器件具有高度可拉伸变形的特点<sup>[16, 24]</sup>,而且可以灵活地和皮肤贴合,模仿人类皮肤的感测功能,在人造皮肤的研究及应用方面已经显示出巨大的潜力。

灵敏度、响应时间和可重复性是压力传感器的基本性能参数,决定传感器的测量精度、工作效率、可靠性和使用寿命。大量研究结果表明,微结构的构筑对于柔性压力传感器性能的影响主要体现在以下三个方面:(1)由于微结构具有在微小压力下易变形的特点,通过在柔性压力传感器的柔性基底或介电层上构建微结构,可使活性层的接触面积在压力作用下显著增加,从而产生较

大的电阻或电容变化率,有效地提高传感器的灵敏度;(2)采用微结构能快速地恢复传感器的弹性形变,缩短其响应时间;(3)采用微结构也能有效地提升传感器的可重复性、耐久性等传感特性。本文总结了近年来基于不同微结构和多孔导电材料的柔性压力传感器的研究进展,根据微结构形貌的不同,将其分为金字塔形、微柱形、微球形、仿生结构、褶皱结构及其他微结构,主要介绍了采用不同微结构对柔性压力传感器性能的影响。最后,讨论了柔性压力传感器面临的挑战,并对其今后的发展进行了展望。

1 柔性压力传感器的基本原理

根据传感器原理和响应特性的不同,柔性压力传感器可以分为压阻式<sup>[25]</sup>、压电式<sup>[26]</sup>和电容式<sup>[27]</sup>三类,这些转导方法具有其自身特性(图2)。下面将对三种传感器的工作原理做详细阐述。

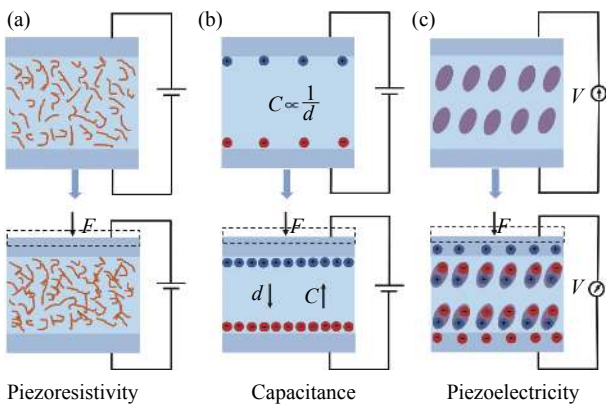


图2 压力传感器转导方式示意图

((a) 压阻式; (b) 电容式; (c) 压电式)

Fig. 2 Schematic diagram of pressure sensor transduction methods

((a) Piezoresistive; (b) Capacitive; (c) Piezoelectric)

1.1 压阻式压力传感器

压阻式压力传感器的工作原理是将物体受到的外界压力的变化转换为电阻的变化进行检测(图2(a))。其中由外力F引起的材料间接触电阻的变化是电信号变化的主要来源。与传统的压阻式压力传感器相比,压阻式柔性压力传感器的研究通常集中在柔性材料的选择上,以获得既具有柔韧性又具有压力感测功能的可穿戴压力传感器。由于其结构简单、测试简单、制备成本低和灵敏度高等优势,压阻式柔性压力传感器已被广泛研究。

1.2 电容式压力传感器

电容式压力传感器是另外一种研究较多的压

力传感器。它的工作原理主要是将外界压力变化转换为电容的变化进行检测(图 2(b))。与其他工作原理的压力传感器相比,电容式压力传感器提供更快的响应时间和较低的功耗。平行板电容器电容的计算公式是： $C=\epsilon A/d$ 。因此电容  $C$  通常跟介电常数  $\epsilon$  和两极板正对面积  $A$  成正比,跟两极板间距  $d$  成反比。因此,当外界施加压力时,两极板间距  $d$  变小,导致电容器的电容升高,从而实现对压力的有效检测。

1.3 压电式压力传感器

压电式是压力传感器另外一种常用的转导方

法。它的工作原理一般是基于材料本身具有的压电效应(图 2(c))。当晶体受到某方向外力的作用时,材料内部就产生电极化现象,同时产生符合相反的电荷;当外力撤去后,晶体又恢复到不带电状态;当外力作用方向改变时,电荷的极性也随之改变。由于其高灵敏度和快速响应时间,压电式压力传感器也广泛用于检测动态压力。

其中压阻式和电容式柔性压力传感器因其结构简单、响应时间快、灵敏度高特性,成为近年来的研究热点。表 1 总结了三种柔性压力传感器的优缺点。

表 1 压阻式、电容式和压电式柔性压力传感器比较

Table 1 Comparison of piezoresistive, capacitive and piezoelectric flexible pressure sensors

| Type                    | Working principle       | Sensitivity                                 | Advantages                                                                            | Disadvantages                                                                    |
|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Piezoresistive sensor   | Resistive change        | $S = \frac{\delta(\Delta R/R_0)}{\delta P}$ | Low cost, simple design and operation, easily detectable signals and high sensitivity | Nonlinearity and hysteresis                                                      |
| Capacitive sensor       | Capacitive change       | $S = \frac{\delta(\Delta C/C_0)}{\delta P}$ | Fast response, high accuracy, high sensitivity and low hysteresis                     | High cost, complicated detection circuit, nonlinear output and low load capacity |
| Piezoelectricity sensor | Electric current change | Piezoelectric effect                        | Wide frequency band, fast response and reliable operation                             | High cost, complicated operation                                                 |

Notes:  $S$ —Sensitivity;  $\Delta R$ —Change in resistance;  $R_0$ —Initial resistance value of the sensor when it is not under pressure;  $P$ —Pressure per unit area of the sensor;  $\Delta C$ —Change in capacitance;  $C_0$ —Initial capacitance value in the unstressed state.

2 柔性压力传感器材料的选择

柔性压力传感器工作原理是将外部施加的压力变化转换成电信号的变化。与传统压力传感器相比,柔性压力传感器既需要良好的柔韧性又需要灵敏的压力感应功能<sup>[19]</sup>。要开发具有高灵敏度、宽传感范围、良好可拉伸性的柔性压力传感器,应全面细致地考虑传感器的三个构成部分:柔性基底、导电活性材料和导电电极。近年来使用较多的电极主要有铜线、铜箔、银线等,技术相对稳定成熟。这部分重点介绍柔性基底材料和导电活性材料的种类、结构、制备及其性能。

2.1 柔性基底材料

柔性基底是柔性压力传感器不可或缺的一部分,为了满足柔性传感器的要求,柔韧性和耐腐蚀性、稳定性、轻薄等性质成为了柔性基底选择的关键指标。热塑性聚氨酯(TPU)<sup>[28-33]</sup>、橡胶<sup>[34-36]</sup>、聚二甲基硅氧烷(PDMS)<sup>[17, 37-40]</sup>、Ecoflex<sup>[41-44]</sup>、聚酰亚胺(PI)<sup>[45-46]</sup>等近年来使用较广泛的聚合物材料因具有良好的柔韧性和高稳定性,从而在制备具有宽应变范围的柔性压力传感器方面显示出巨大的应用潜力。

TPU 一般情况下是用异氰酸酯和多元醇通过加聚反应制得的,可以增塑并溶解在许多溶剂中。TPU 具有出色的特性,例如硬度范围宽、耐磨、透明、耐油、弹性好等。其硬度主要是通过改变 TPU 各反应组分的配比来控制,随着硬度的增加,所制成的产品仍可以保持优良的弹性和耐磨性。因此,许多研究人员已考虑制备基于 TPU 的柔性压力传感器以实现更好的传感性能。

橡胶也是一种弹性非常好的聚合物,在很小的外力作用下能产生较大的形变,并且在外力去除后可以恢复原状。橡胶分为天然橡胶和合成橡胶二种。天然橡胶由橡胶树采集胶乳制成,是异戊二烯的聚合物,具有优良的耐磨性、耐碱性、很高的弹性及伸长率等优点。

PDMS 作为一种无色、透明的弹性聚合物,不仅价格便宜、加工简单,而且还具有良好的柔韧性、可拉伸性、优良的生物相容性、耐腐蚀性、光学透过性和稳定性,除此之外,它还具有很好的耐热性、耐寒性,可在-50~200℃ 下长期使用。因此 PDMS 被认为是可拉伸基材的最佳选择。

Ecoflex 是己二酸丁二醇酯和苯二甲酸丁二醇



酯的共聚物,是目前生物降解塑料研究中最好的降解材料之一。由于其具有弹性好(可拉伸至900%)、防水、抗拉等优点,也是广泛用于制备柔性压力传感器的理想基底材料。

PI具有出色的稳定性、绝缘性能和力学性能。它可以承受-100~300℃的较大范围的温度变化,而且性能没有明显的改变。并且其出色的弯曲性也使其成为了柔性传感器的理想基底。Someya等<sup>[46]</sup>通过在非常薄(12.5 μm)的PI基板上制作了压力传感器,而且制备了一个弯曲半径小至100 mm的柔性阵列,并证明了其在医学诊断领域中的潜在应用。

## 2.2 导电活性材料

导电活性材料是柔性压力传感器的核心组成部分,可以嵌入到柔性设备的弹性基底中。传统材料如Au、Pt等贵金属由于其成本较高不利于大规模工业化生产。氧化铟锡(ITO)虽然是一种优良的透明导电氧化物,但由于铟的稀缺、高成本及本身具有的刚性和脆性会导致变形期间出现裂纹,从而限制了它们在柔性/可拉伸传感器中的应用。纳米材料和导电聚合物因其具备良好的电学性能,出色的化学稳定性,优良的机械柔韧性等特性而被认为是替代这些刚性材料的最佳选择。而导电材料可以大致分为本征导电材料和非本征导电材料。其中本征导电采用使用较多的有:碳基材料、金属纳米材料等;非本征导电材料主要有导电聚合物、导电水凝胶等。

### 2.2.1 碳基材料

与其他材料相比,碳基材料如碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)<sup>[17, 33, 44, 47-48]</sup>、石墨烯(Graphene)<sup>[24, 30, 49-51]</sup>和炭黑(Carbon black, CB)<sup>[49]</sup>具有优良的热稳定性、高导电性和易于功能化等优势,使它们在可穿戴电子产品中具有巨大的应用潜力。

自从1991年Iijima等<sup>[52]</sup>发现多壁碳纳米管(MWCNTs)及1993年合成单壁碳纳米管(SWCNTs)<sup>[53]</sup>以来,碳纳米管以其独特的优势如高机械强度、大比表面积、高化学稳定性和高导热性等,引起了全世界研究者的关注,而且它已被证明是柔性电极和电子器件的最佳候选材料。在过去的十几年中,人们一直在致力于制造用于可拉伸半导体的CNT/聚合物复合材料。例如,Chun等<sup>[48]</sup>提出了一种使用高度取向和独立式疏水碳纳米管

板来创建柔性压力传感器的办法,所制备的压力传感器具有高度的柔韧性、可弯曲性、超薄及轻便的特性,因此非常适合用作软电子产品中的组件。经测试,这些传感器在0.1~40 kPa的压力范围内表现出敏感的压阻响应,这是人类触觉感知的一般检测范围,并且由于其固有的独立式结构,该传感器还显示出亚毫秒级的响应时间。

Graphene是制备应变传感器的另外一种重要碳基材料。2004年,NOVOSELOV等<sup>[54]</sup>通过将胶带粘在一块石墨上再撕下来的方法,首次制备了单层Graphene,从此开始了Graphene材料的研究热潮。Graphene是一种由碳原子以sp<sup>2</sup>杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,具有大比表面积、高载流子迁移率、高机械强度、高热稳定性等出色的物理特性,是一种很有应用前景的电子传感器组件<sup>[55]</sup>。近年来,将Graphene用作柔性压力传感器的导电填料,不仅改善了器件的力学性能,同时也提高了灵敏度<sup>[56]</sup>。除了微机械剥离法外,高质量、大面积的Graphene薄膜还可以通过化学气相沉积<sup>[57]</sup>、碳化硅外延法<sup>[58]</sup>等获得。此外,Graphene衍生物(如氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO))由于在溶液中易于分散,从而引起了人们的广泛关注。GO具有丰富的含氧基团,可以通过热处理或其他还原方法将其还原为rGO<sup>[59]</sup>。rGO具有卓越的性能,例如高杨氏模量,高导热率和低电导率等。Tao等<sup>[60]</sup>首先通过将薄纸与GO溶液混合获得了GO纸,然后在干燥炉内加热几小时得到rGO纸,最后组装成压力传感器。该压力传感器在0~20 kPa的压力范围内灵敏度高达17.2 kPa<sup>-1</sup>。与先前研究的压力传感器相比,该传感器在足够的工作范围内可以实现更高的灵敏度,从而可以更好地实现人体手腕脉搏、说话、呼吸和运动状态的测量。该方法不仅可以显著提高材料的电导率,而且操作简单,显示出大规模生产石墨烯材料的巨大潜力。

除了Graphene和CNTs之外,其他碳基材料如CB,也用于制备测量弯曲引起的高灵敏度拉伸/压缩应变传感器,应用于人体健康和活动监测方面,如体温、发声、呼吸、脉搏等的监测。CB是一种无定形碳,为黑色粉末,密度低,表面积大。一般是在空气不足的情况下,有机物燃烧后其中的氢元素和氧元素会转化为水,而碳元素由于燃烧不充分,就会脱离分子,从而形成炭黑。Yao

等<sup>[61]</sup>利用表面渗透技术,将CB(平均粒径为45 nm)渗透到天然橡胶胶乳(NRL)手套的内部,然后通过控制浸泡时间得到了表面致密、内部稀疏的梯度导电网络,随后组装成柔性压力传感器。经检测,该柔性传感器可用于检测0.05%~300%的应变及1.8~2 900 kPa的压力变化,从而实现了对人体各种运动的实时监控。另外,由于炭黑的表面积大,容易吸附环境中的水分,因此在运输、储存和使用过程中应特别注意炭黑的吸湿问题。

2.2.2 金属纳米材料

金属纳米材料主要包括导电纳米颗粒和金属纳米线等。金属纳米线由于比表面积大、机械强度高、导电性能好等优点,已经被广泛应用于各种柔性传感器的制备中。在所有的金属纳米线中,使用最多的是银纳米线(Silvernanowires, AgNWs)<sup>[40,62]</sup>。AgNWs除了具有优良的导电性外,还具有优异的透光性、耐弯折性、抗腐蚀性,因此被认为是最有可能代替ITO透明电极的材料<sup>[62]</sup>。Zhao等<sup>[63]</sup>首先在PDMS膜上镀上一层Au,然后通过静电纺丝TPU纳米纤维与AgNWs制备了一种复合电介质层,最后将一层镀金的PDMS,一层纳米纤维电介质层和一层镀金的PDMS,三层堆叠在一起以制成电容式压力传感器。与传统的电容式压力传感器相比,这种3D复合电介质层传感器具有1.21 kPa<sup>-1</sup>的高灵敏度及100 ms的快速响应时间。它可以用作高性能电子皮肤,用于监视从血压脉冲到气流压力的各种信号。此外,由于AgNWs优异的透光性和电导率,使其成为了制备透明压力传感器的首选材料。例如,Choi等<sup>[40]</sup>使用选择性图案化工艺将可拉伸且透明的AgNWs/rGO电极线嵌入到PDMS衬底上的聚氨酯(PU)介电层中制备了一种透明可拉伸电容式触摸传感器。这种可拉伸透明触摸传感器对手指触摸的敏感度要远大于对拉伸应变的敏感度,这是由于PDMS基板和PU介电层的泊松比的不同,有助于区分传感器的拉伸应变灵敏度和接触灵敏度。该传感器的无拉伸触摸感应功能在可穿戴电子设备和人机界面中具有巨大潜力。

2.2.3 导电聚合物

近年来,基于导电聚合物(如聚噻吩(Polythiophene, PEDOT)<sup>[30, 64-65]</sup>、聚苯胺(Polyaniline, PANI)<sup>[66-67]</sup>、聚吡咯(Polypyrrole, PPy)<sup>[68]</sup>等)制备的新型传感器因其重量轻、柔韧性好、具有生物相容性、且易于表面改性等优点而备受关注,在

人体运动监测、医疗健康等领域显示出巨大的潜力。

PPy是由吡咯单体通过化学氧化法或电化学法制得。纯吡咯单体是一种C、N五元杂环分子,微溶于水,无毒。经氧化得到的PPy具有优良的导电性、良好的生物可降解性,且更易于沉积,被广泛应用于离子检测、防静电材料、电磁屏蔽材料、电催化、导电聚合物复合材料等方面。

与PPy相比,PEDOT具有更好的电导率和热稳定性,可开发用于各种应用的高导电性的柔性传感器。当PEDOT掺杂聚阴离子,例如聚苯乙烯磺酸(PSS)时,会形成PEDOT:PSS。根据PEDOT和PSS配比的不同,可以得到电导率不同的溶液。近年来,PEDOT:PSS已被用于生产高导电性和强拉伸性的传感器,以用于各种应用,例如人体运动监测、智能机器人控制、太阳能电池等。Wang等<sup>[69]</sup>通过湿纺技术成功地制造了具有各种PEDOT:PSS负载的PEDOT:PSS/PVA复合导电纤维。纤维的电导率随着复合纤维中PEDOT:PSS负载量的增加而提高。此外,复合纤维的杨氏模量和拉伸强度也随着PEDOT:PSS载荷的增加而增加,而断裂伸长率则随之下降。

PANI是一种典型的导电聚合物,已被广泛应用于电子和光学领域。它是由苯胺单体在酸性水溶液中经化学氧化或电化学氧化得到,经常用的氧化剂为过硫酸铵(APS)。经氧化得到的导电PANI为深绿色乳液,当温度超过120℃时会分解。由于PANI具有高导电性、高稳定性和易于制备等优势而得到了广泛应用。例如,Tian等<sup>[67]</sup>采用PU和二甲基甲酰胺纺丝溶液进行静电纺丝制备了PU垫,然后在PU纳米纤维的表面上进行苯胺单体的原位化学聚合,以沉积导电的PANI层,从而制备了导电的PU/PANI纳米纤维复合垫。经测试,PU/PANI垫在聚合时间为120 min时表现出最好的电导率(0.43 S/cm),并且在弯曲测量时,表现出高度的应变敏感度和良好的可重复性。

2.2.4 导电水凝胶

水凝胶通常是由化学或物理交联亲水聚合物组成,是一类由交联亲水聚合物组成的三维网络的黏弹性材料,几乎可以被制备成任何形状<sup>[70]</sup>。聚合物水凝胶的凝胶化利用了多种机制,包括聚合物链的物理缠结、静电相互作用和氢键等<sup>[71]</sup>。此外,水凝胶内部含有丰富的水,使它们在许多领域中都有着广泛的应用,例如生物医学<sup>[72-73]</sup>、

组织工程<sup>[72,74]</sup>、软电子<sup>[75-76]</sup>等。Wang等<sup>[77]</sup>利用芳族聚酰胺纳米纤维-聚乙烯醇 (ANF-PVA) 水凝胶作为模板进行原位聚合 PANI 制备了一种新型的导电水凝胶。由于 ANF-PVA 和导电 PANI 之间的相互作用, 该导电水凝胶对应变变化高度敏感, 即使在重复感测后也显示出稳定的电阻信号。将导电水凝胶组装为可穿戴传感器时, 它们为监测手指脉搏、面部表情、吞咽和说话等运动提供精确的响应。然而, 由于机械强度有限, 一部分的水凝胶容易发生永久性的破裂。因此, 在实际应用中, 应考虑其力学参数和物理结构以改善水凝胶的力学性能。

### 3 单一微结构柔性压力传感器

近年来, 使用具有独特微结构的柔性基底制成的压力传感器引起了广泛关注。与平面压力传感器相比, 合理设计的微结构弹性体对强压、弱压都很敏感, 从而进一步地提高了传感器的感测范围。典型的微结构压力传感器由微图案化弹性体涂覆高导电材料组成。目前大部分柔性压力传感器通过引入微结构或纳米结构 (包括金字塔、微球形、纳米线、分层结构等) 来提高弹性体的可压缩性和灵敏度。

#### 3.1 金字塔微结构柔性压力传感器

Shi等<sup>[22]</sup>采用光刻和硅蚀刻技术制备了基于图案化微结构的 AgNWs/PDMS 电容式柔性透明压力传感器。与具有平面结构的传感器相比, 已构图的微结构传感器在低压范围内显示出更高的灵敏度。除了极板间距  $d$  外, 介电常数  $\varepsilon$  也会引起电容值的变化。因此, 通过在 PDMS 介质中掺杂不同比例的 AgNWs 来控制介电层的介电常数, 以提高灵敏度和响应范围。最终获得了当 AgNWs 的重量比为 0.12wt% 时, 传感器的灵敏度 ( $0.059 \text{ kPa}^{-1}$ ) 约为纯 PDMS 薄膜 ( $0.012 \text{ kPa}^{-1}$ ) 的 5 倍, 因此, 选择 0.12wt% 的掺杂比作为电容压力传感器的最佳电介质。最终得到的压力传感器具有较高的灵敏度 ( $0.831 \text{ kPa}^{-1}$ ) 及检测极限为  $1.4 \text{ Pa}$ 。而且, 该电容式压力传感器还具有较短的响应时间 ( $<30 \text{ ms}$ ) 和恢复时间 ( $<60 \text{ ms}$ )。为了实现柔性电容式压力传感器在人机交互和电子皮肤中的实际应用, 制备了  $5 \times 5$  的传感器键盘阵列。该键盘显示出高灵敏度, 可以清楚地区分对每个像素施加的压力 (图 3)。

为了进一步提高柔性压力传感器的传感范围,

Choi等<sup>[21]</sup>在具有金字塔微结构的有机硅模具上旋涂 PDMS 溶液, 加热固化后, 从硅模具上剥离下来, 制备了具有金字塔微结构的 PDMS 薄膜。随后在薄膜顶部旋涂 PEDOT:PSS 溶液作为导电活性材料, 并组装成柔性压力传感器。通过在微结构化硬 PDMS 层的顶部中添加了折射率匹配的软 PDMS 层, 以最小化光散射。所得的压力传感器在  $550 \text{ nm}$  波长处的透过率为 85%, 而且具有很宽的感测范围 ( $10 \sim 100 \text{ kPa}$ )、恢复时间也相对较快 ( $210 \text{ ms}$ )。此外, 该传感器在  $5 \sim 100 \text{ kPa}$  的压力下具有高线性度 ( $R^2=0.995$ )。这些特性使该透明压力传感器在 3D 触摸屏应用中具有很高的可行性。

Huang等<sup>[78]</sup>利用光刻技术将  $\text{SiO}_2$  模具蚀刻成倒置微金字塔阵列, 然后将 PDMS 填充到硅模具中, 加热固化后, 将其剥离下来, 就得到了具有金字塔微结构的 PDMS 基板。最后通过喷涂的方法在 PDMS 表面沉积一层 SWCNT, 制备了一种具有超高灵敏度 ( $8\,655.6 \text{ kPa}^{-1}$ )、极短响应时间 ( $<4 \text{ ms}$ ) 和低检测限 ( $7.3 \text{ Pa}$ ) 的微压力传感器。由于 SWCNT 与 ITO 之间为肖特基接触, 因此可以通过偏置电压来控制传感器的灵敏度, 对于疾病预防和诊断至关重要。

#### 3.2 微柱形柔性压力传感器

微柱结构也是一种常见的几何结构。Shao等<sup>[79]</sup>利用导电 PPy 薄膜的弹性及微柱结构产生的空气间隙, 制备了一种高性能压力传感器。低压区域的高灵敏度由 Au 覆盖的微柱阵列和可变形 PPy 膜之间的接触电阻变化决定。他们通过改变柱直径, 实现了对传感器灵敏度的调控。此外, 该传感器在低压区 ( $<0.35 \text{ kPa}$ ) 的灵敏度高达  $1.8 \text{ kPa}^{-1}$ , 检测极限低至  $2 \text{ Pa}$ 。传感器的这种低检测性能甚至超过了人体皮肤的感测能力, 因此该传感器具备检测微小物体的潜力。

Zhang等<sup>[80]</sup>提出了一种成本低廉的制作方法, 他们首先利用均匀尺寸 PS 微球制备单层致密的聚合物微球阵列。接下来, 通过等离子体处理 PS 阵列以减小微球的尺寸, 形成具有理想间距的微球阵列, 该 PS 微球被用作图案化掩模以保护 Si 衬底, 然后将 Au 溅射在 Si 衬底的表面上用作催化剂。然后, 将整个 Si 衬底浸入 HF 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的混合蚀刻剂溶液中, 与 Au 接触的 Si 将在垂直方向上被蚀刻, 从而使 Si 具有表面微柱阵列。随后, 分别使用液态 TPU 和 PDMS 对 Si 表面的微柱阵列进



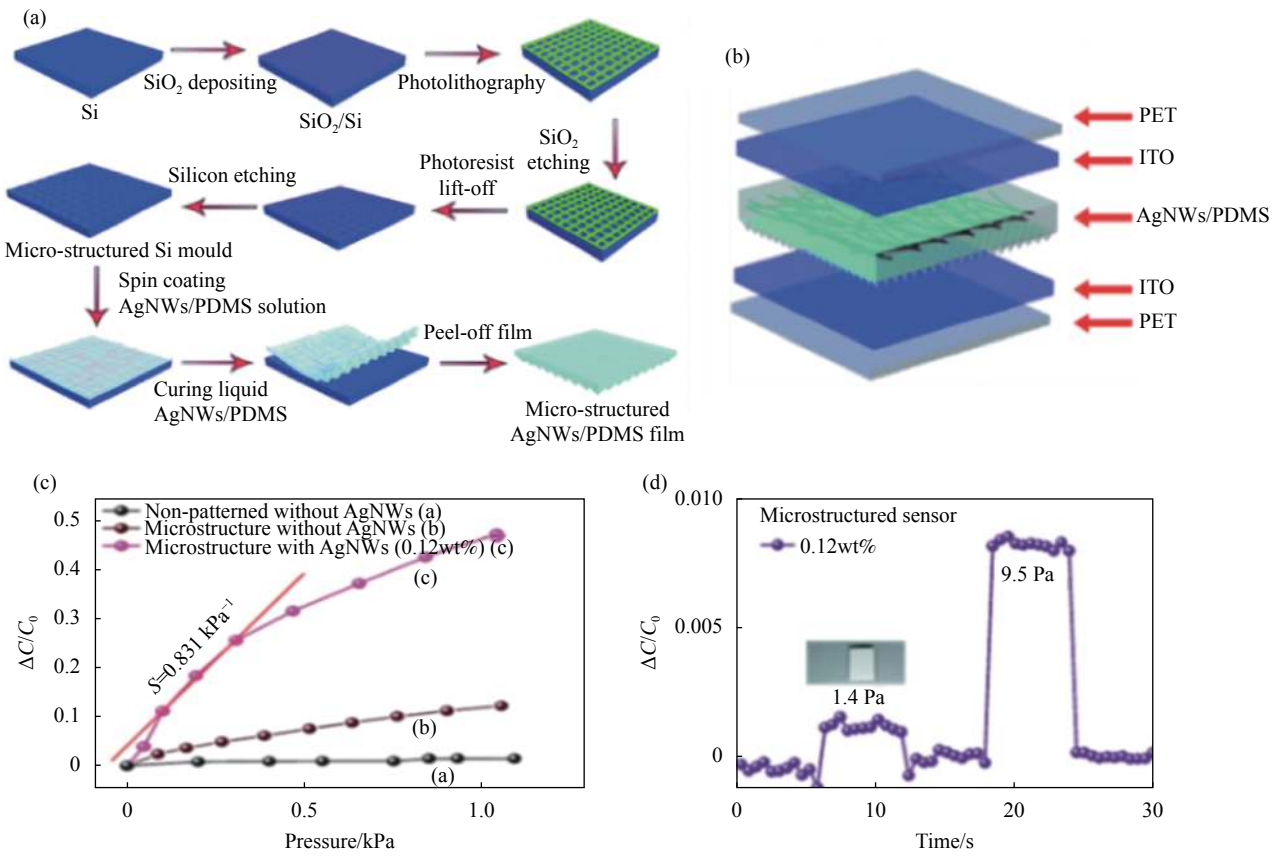


图3 微图案化 Si 模具和柔性微结构 AgNWs/PDMS 复合介电膜的制备流程图 (a)、柔性电容式压力传感器的结构 (b)、在施加压力下具有不同类型介电层的压力传感器的灵敏度曲线 (c) 以及传感器对放置和取出小纸片的瞬态响应 (d)<sup>[22]</sup>

Fig. 3 Schematic illustration for the fabrication of micropatterned Si mould and flexible microstructured AgNWs/PDMS composite dielectric film (a), architecture of the flexible capacitive pressure sensor (b), sensitivity curves of the pressure sensor with different types of dielectric layer under applied pressure (c), and transient response of sensor to placing and taking out a small sheet of paper (d)<sup>[22]</sup>

行了两次复制。最终，柔性压力传感器由两个具有表面微柱阵列的面对面互锁的 Au 涂层 PDMS 薄膜集成在一起 (图 4)。该柔性压力传感器具有较高的灵敏度 ( $-4.48 \text{ kPa}^{-1}$ )、快速响应时间 (52 ms) 和弛豫时间 (40 ms) 和低检测限 (1 Pa)。然后通过手动放置具有特定质量的物体来研究柔性压力传感器的可重复性和稳定性。

结果表明，传感器相对电阻的变化随施加压力的增加而增加，而且具有出色的稳定感测性能和可重复性。采用金字塔和微柱形结构与平面结构相比，不仅提高了压力传感器的灵敏度、缩短了响应时间，而且减小了传感器的滞后性。但光刻和蚀刻的方法比较复杂，而且成本高昂，不利于传感器长期的工业生产。

3.3 球形微结构柔性压力传感器

近年来，为了节约成本、简化制作工艺，研究人员将注意力转向了成本较低的模具。例如，Zhang 等<sup>[81]</sup> 采用单分散聚苯乙烯 (PS) 微球作为牺

牲模板，制备了带有微穹顶结构 (Microdome) 的 PDMS 膜。随后通过磁控溅射将具有微穹顶结构的 PDMS 膜上制备一层 Au 作为导电层，制备了一种灵活可调的柔性压力传感器 (图 5)。该传感器在低压 ( $<100 \text{ Pa}$ ) 下表现出  $15 \text{ kPa}^{-1}$  的高灵敏度，而且响应时间短 ( $<100 \text{ ms}$ )，在 1 000 次压力加载/卸载循环中具有很高的稳定性，低压检测极限为 4 Pa。所开发的柔性压力传感器成功地用于检测人体颈部脉搏，在监测人体运动方面显示出巨大的潜力，并在可穿戴设备中具有潜在的应用。相比于传统的光刻技术制备的微结构化硅模板的方法，该方法采用的全化学法无需依赖昂贵的光刻设备及复杂的光刻工艺，具有制备工艺简单、成本低，而且可以通过微球粒径的选择来调控球形的大小等优势。

3.4 仿生微结构柔性压力传感器

大量的研究表明，微结构广泛存在于自然生物的表面。由于这些独特的表面结构，植物可以

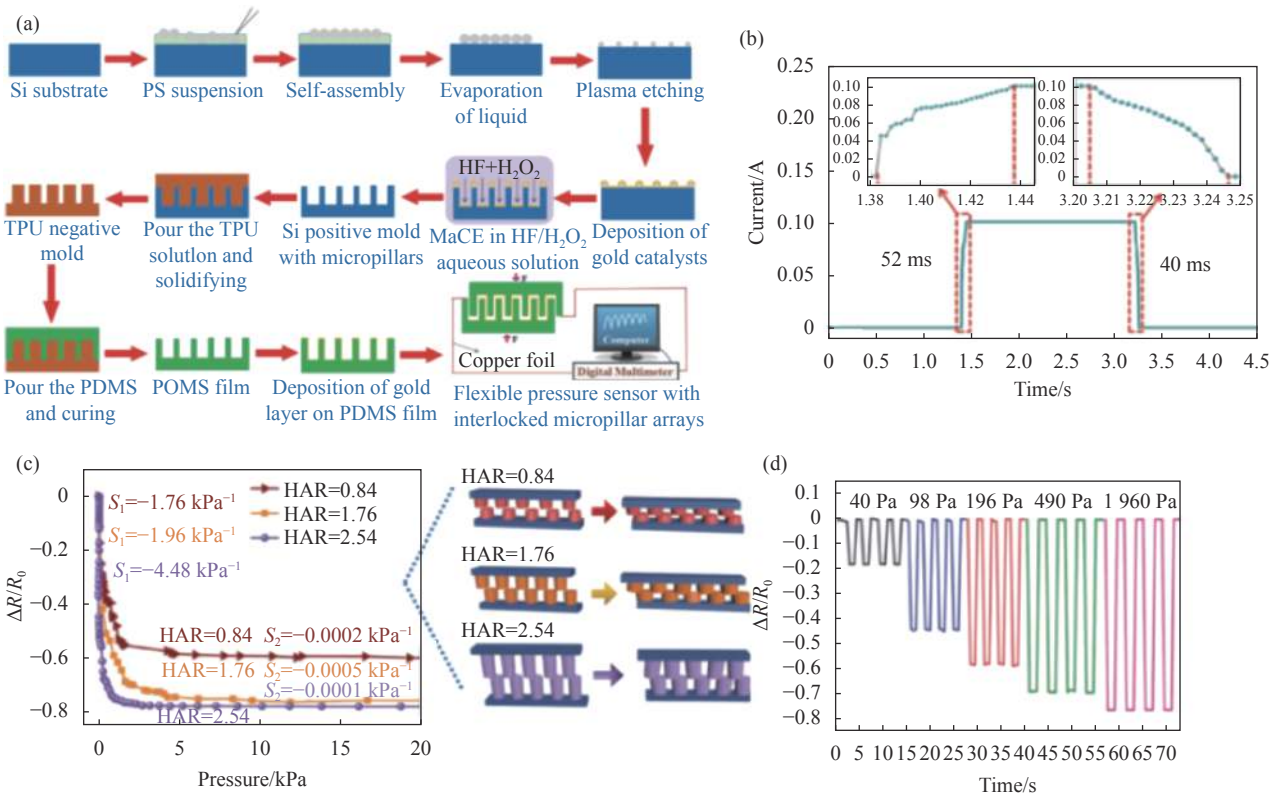


图 4 连锁微柱阵列柔性压力传感器的制作过程示意图 (a)、传感器在 100 Pa 外部压力下的实时响应曲线 (b)、具有不同微柱阵列 HAR 值的传感器的灵敏度曲线 (c) 以及在不同压力下传感器的相对电阻变化响应曲线 (d)<sup>[80]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of fabrication process of interlocking micro-column array flexible pressure sensor (a), real-time response curve of sensor under 100 Pa external pressure (b), sensitivity curves of sensors with different micro-column array HAR values (c), and response curve of relative resistance change of the sensor under different pressures (d)<sup>[80]</sup>

自我排斥水的渗透，获得高度干燥黏附，并表现出刺激反应的行为。近年来，研究人员通过仿生的方法制作了各种各样具有生物特性的微结构压力传感器，获得了良好的性能。与光刻、蚀刻等方法相比，天然材料具有环保、丰富、成本低的优势。

Shi 等<sup>[82]</sup>采用两步成型工艺将荷叶表面结构复制到 PDMS 基底上。他们首先将环氧树脂和固化剂的混合物涂在荷叶表面，待环氧树脂完全硬化后，将其与荷叶分离，再将 PDMS 前驱体和交联剂倒在环氧树脂模具上，固化后剥离就得到了与荷叶表面微结构一致的 PDMS 膜，然后将石墨墨水喷涂在 PDMS 表面使其具有导电性，最后将两个图形化 Graphene/PDMS 薄膜面对面堆叠在一起构造了一个压力传感器 (图 6(a))。与平面压力传感器 0.2 kPa<sup>-1</sup> 的灵敏度相比，该传感器灵敏度提高了 6 倍左右，而且具有 0~25 kPa 的宽线性范围，可用于监测手腕脉冲和声波等很小的振动。

Wan 等<sup>[83]</sup>采用干燥的玫瑰花花瓣作为介质层，

结合柔性衬底和 AgNWs 制备了柔性压力传感器。表面微观结构经常被用于提高灵敏度而物质本身一般不可压缩。而干玫瑰花花瓣具有泡沫状空心结构，可以被视为一个高度可压缩材料。在外力作用下，该传感器的介电层厚度和介电常数都会发生改变，从而实现传感功能。该传感器可以在 0.6 Pa 到 115 kPa 的宽压力范围内工作，最大灵敏度为 1.54 kPa<sup>-1</sup>，而且在 5 000 次循环压力或弯曲下具有很高的稳定性。

Wang<sup>[9]</sup>等首先通过复制银杏叶的微凸起结构，然后利用磁控溅射技术在微结构基底上沉积 Ag 薄膜作为导电层，制备了一种具有高传感性能的压力传感器 (图 6(b))。该传感器在较宽的压力区域 (0~15 kPa) 具有较高的灵敏度 (5.9 kPa<sup>-1</sup>)，并且可以在 20 mV 的超低电压下工作。该柔性压力传感器可用于灵敏地监测人的生理信号，如腕部脉搏、语音识别、人体运动等。

Su 等<sup>[84]</sup>受含羞草 (一种能在外界刺激下闭合叶片的植物) 的启发，提出了一种简单、有效、低

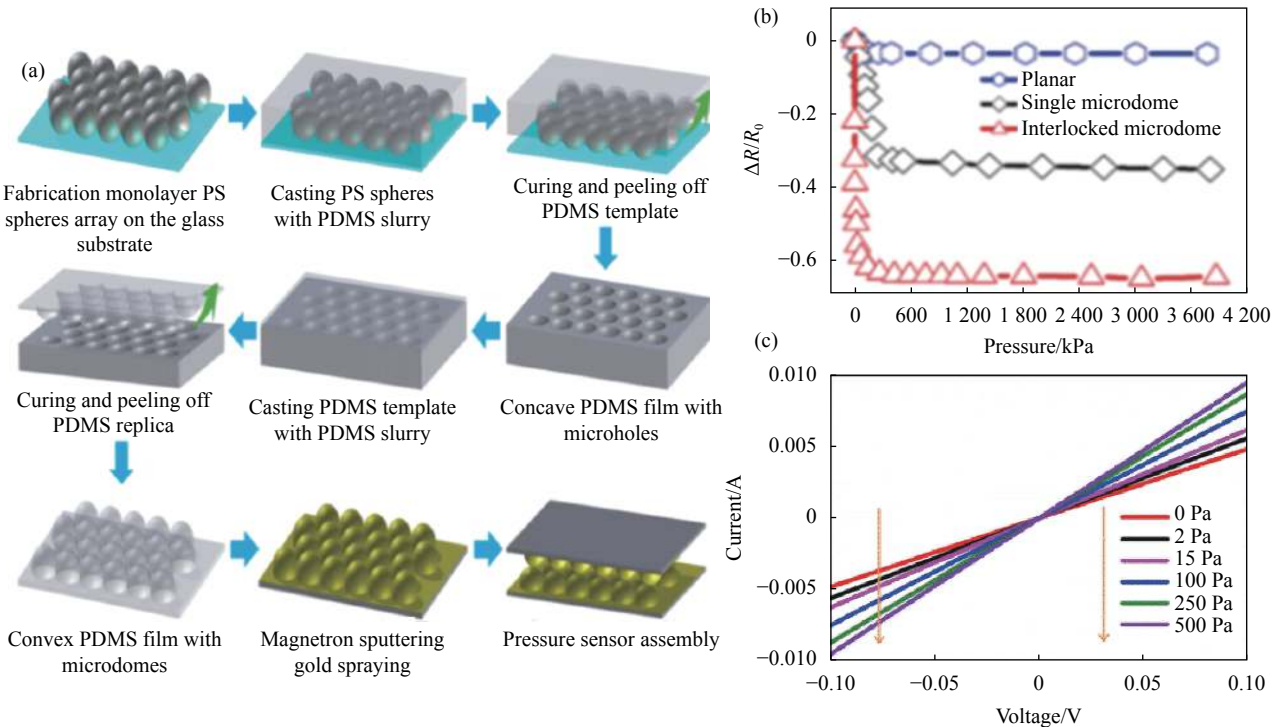


图5 利用PS微球结构制备可调压阻式压力传感器的制作示意图(a); 三种不同传感器结构的压力灵敏度对比(b); 不同施加压力下压力传感器的电流-电压( $I-V$ )曲线(c)<sup>[81]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of pressure sensor with adjustable pressure resistance made of polystyrene microsphere structure (a); Comparasion of the pressure sensitivity for three different sensor structures (b); Current-voltage ( $I-V$ ) curve of pressure sensor under different applied pressures (c)<sup>[81]</sup>

成本的方法制备了一种可伸缩压力传感器(图6(c))。他们首先利用PDMS去复制含羞草叶片上的微结构,然后在具有含羞草微结构的PDMS表面沉积一层金,最后组装成柔性压力传感器。这种传感器对受到的压力足够敏感,可以模拟含羞草叶片的张开闭合状态。并且在0~70 Pa的范围内,获得了50.17 kPa<sup>-1</sup>的超高灵敏度,这比许多已报道的柔性可伸缩压力传感器的灵敏度都要高。而且该传感器可以在20 ms内对压力变化做出响应,并且在超过10 000个周期的压力加载-卸载后传感性能的变化可以忽略不计。

### 3.5 褶皱结构柔性压力传感器

以低成本和大规模的方法实现高灵敏度和宽传感范围仍然是开发高性能压阻传感器的关键挑战。Yan等<sup>[85]</sup>将二维MXene材料与褶皱结构相结合,设计并实现了一种柔性压阻传感器(图7(a))。该传感器具有高灵敏度(148.26 kPa<sup>-1</sup>)、宽传感范围(0~16 kPa)、短响应时间(120 ms)和优异的耐久性(>13 000次循环)。凭借其非凡的传感性能和灵活性,该传感器在检测人体生理信号、监测智能机器人的姿态等领域显示出巨大的潜力。

Shen等<sup>[86]</sup>采用预拉伸工艺制备了基于波状结

构的单壁碳纳米管/石墨薄片/热塑性聚氨酯(SWCNT/GF/TPU)复合膜的柔性压力传感器(图7(b))。所制备的柔性压力传感器具有随机的波状结构、高导电性和良好的柔韧性、检测范围宽(0~60 kPa)、在0~50 Pa时灵敏度较高(5.49 kPa<sup>-1</sup>)。因此,该压力传感器被成功地用于监测人类的大幅度活动(如行走和跳跃)和小规模信号(如手腕脉冲)。

与平面结构相比,采用机械预拉伸柔性基底获得的具有褶皱结构为导电材料提供了更多的结合位点,显著提高了所制备传感器的灵敏度,而且重复性和耐久性都有很明显的提升。此外,该方法不需要复杂的处理工艺,成本较低。

### 4 多孔微结构柔性压力传感器

提高柔性压力传感器灵敏度的方法除了对柔性基底进行微结构化处理外,还可以对导电材料本身进行结构设计和处理。比如,采用一些具有多孔结构的材料与导电材料相结合,生成的多孔导电材料由于内部存在孔隙,具有大比表面积,更容易被压缩,从而提高传感器的感测性能。

由于导电海绵具有出色的导电性,且富有弹性,已被广泛应用到高灵敏的柔性压力传感器的



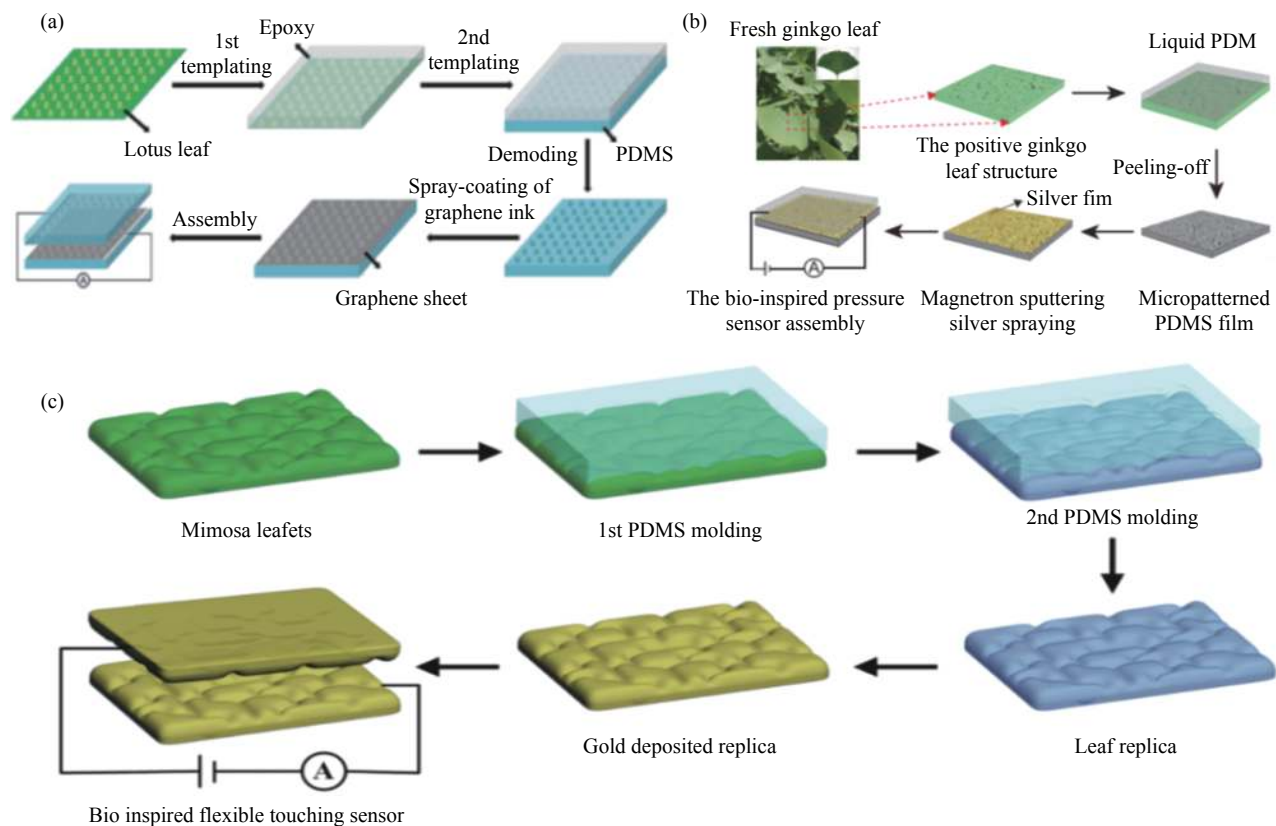


图6 仿荷叶微结构的制作过程(a)<sup>[82]</sup>、仿银杏叶微结构的制作过程(b)<sup>[9]</sup>和仿含羞草微结构的制作过程(c)<sup>[84]</sup>

Fig. 6 Fabrication process of imitation lotus leaf micro-structure (a)<sup>[82]</sup>, fabrication process of imitation ginkgo leaf micro-structure (b)<sup>[9]</sup> and fabrication process of imitation mimosa leaflets micro-structure (c)<sup>[84]</sup>

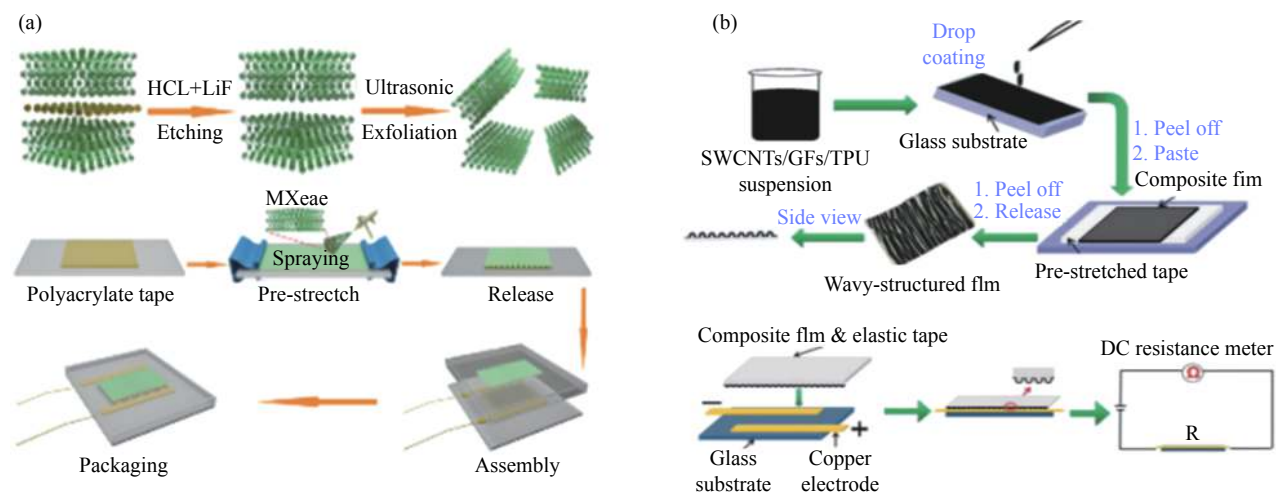


图7 基于MXene材料的褶皱结构柔性压力传感器制备示意图(a)<sup>[85]</sup>；基于SWCNTs/GFs/TPU复合膜的柔性压力传感器制备示意图(b)<sup>[86]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of flexible pressure sensor with folded structure based on MXene material (a)<sup>[85]</sup>;  
Schematic diagram of flexible pressure sensor based on SWCNTs/GFs/TPU composite film (b)<sup>[86]</sup>

制备过程中。例如，Ding等<sup>[87]</sup>将圆柱形三聚氰胺(MS)海绵浸入PEDOT:PSS溶液中制备了高度柔性且可压缩的PEDOT:PSS@MS(图8)，并组装了压缩性好、可重复的多功能压力传感器。该传感器在应变高达80%时，最大压缩应力为37.6 kPa，

并且在1 000次循环中具有良好的再现性。

Dong等<sup>[88]</sup>提出了一种基于分层结构海绵和聚多巴胺(PDA)还原氧化石墨烯的压力传感器。通常，具有分层结构的海绵充当二维rGO和一维AgNWs的框架和协同导电网络。同时，PDA用作



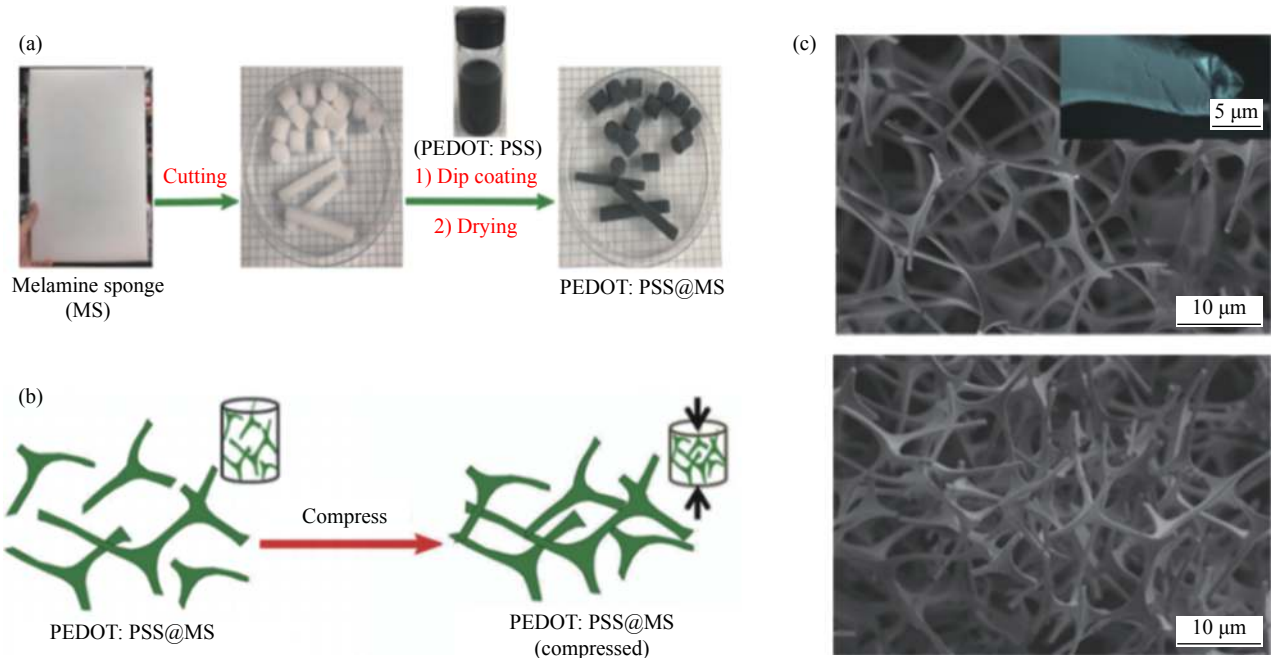


图 8 通过浸涂工艺制备 PEDOT:PSS 涂覆三聚氰胺海绵的示意图 (a)、压缩条件下 PEDOT:PSS@MS 的结构变化示意图 (b) 和 PEDOT:PSS@MS 和压缩下的 PEDOT:PSS@MS 的 SEM 图像 (c)<sup>[87]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of PEDOT:PSS coated melamine sponge prepared by dip coating process (a), schematic diagram of structural change of PEDOT:PSS@MS under compression (b), and SEM images of PEDOT:PSS@MS and PEDOT:PSS@MS under compression (c)<sup>[87]</sup>

增粘剂和绿色还原剂。该传感器具有很高的灵敏度(在 0~40 kPa 时灵敏度可达到 0.016 kPa<sup>-1</sup>)、出色的稳定性(>7 000 次加载/卸载循环)和快速响应时间(<54 ms)。该压力传感器在医疗监护仪中的应用已得到证实,例如实时监控人类腿和脚的各种活动。

MXene 是一类具有二维层状结构的材料,具有出色的导电性和高比表面积。目前,该材料已在很多领域(如传感、催化、电磁屏蔽等)引起了

人们的关注。Qin 等<sup>[89]</sup>利用 MXene 的高导电率和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的多孔结构,制造了高灵敏度的柔性压力传感器(图 9(a))。该传感器具有出色的灵敏度,传感范围大约在 31.2 Pa~2.2 MPa,最低检测极限为 6.8 Pa,响应时间小于 110 ms。Guo 等<sup>[16]</sup>通过将用多孔 MXene 浸渍过的薄纸夹在生物可降解的聚乳酸(PLA)薄板和电极涂层的 PLA 薄板之间获得了高性能的传感器(图 9(b))。该传感器具有高灵敏度、低检测限、宽范围(高达

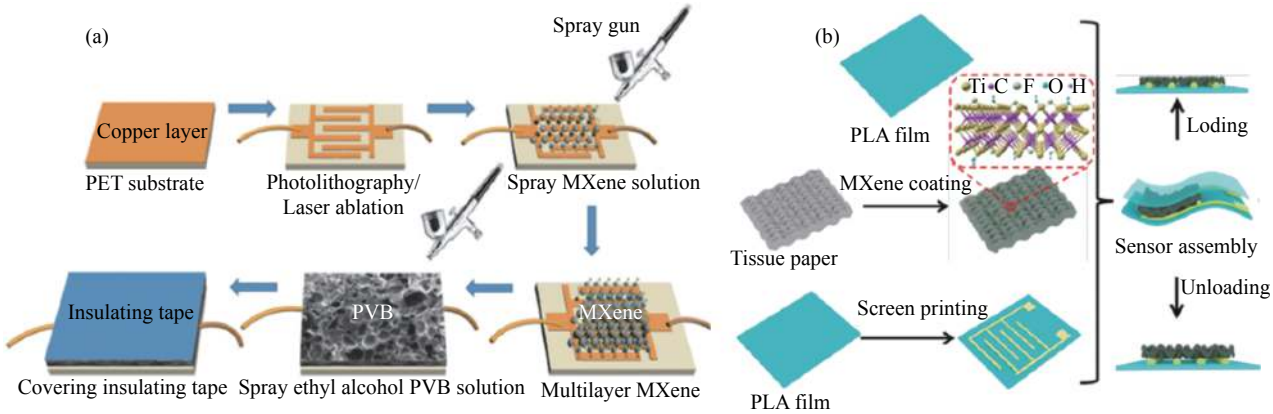


图 9 基于 MXene/PVB 的柔性压力传感器制作过程 (a)<sup>[89]</sup>和基于 MXene 纳米片的柔性耐磨压力传感器的制作过程 (b)<sup>[16]</sup>

Fig. 9 Fabrication process of flexible pressure sensor based on MXene/PVB (a)<sup>[89]</sup>and fabrication process of flexible wear-resistant pressure sensor based on MXene nanosheet (b)<sup>[16]</sup>

30 kPa)、快速响应(约 11 ms)、优良的可降解性、可重复利用等优势,在个人医疗保健监测方面具有很大的应用潜力。

泡沫石墨烯不仅具有石墨烯的优异性能,而且还具有高的孔隙率、高比表面积等优势,目前已被广泛应用到弹性导电材料的研究中。例如,Pang 等<sup>[90]</sup>首先使用甲烷作为碳源,通过 CVD 的方法在 Ni 泡沫模板上生长多层 Graphene,然后

将涂有 Graphene 的泡沫 Ni 浸入 PDMS 与交联剂的预聚物中,并将其放入真空干燥箱中 1 h 使其固化。最后用盐酸将 Ni 骨架蚀刻掉,继而组装成一个具有出色性能的柔性压力传感器。该传感器表现出较宽的压力感应范围和较高的灵敏度。此外,该传感器在人体生理活动的监测中也显示出潜在的应用,包括步行状态、手指弯曲程度和手腕血压方面(图 10)。

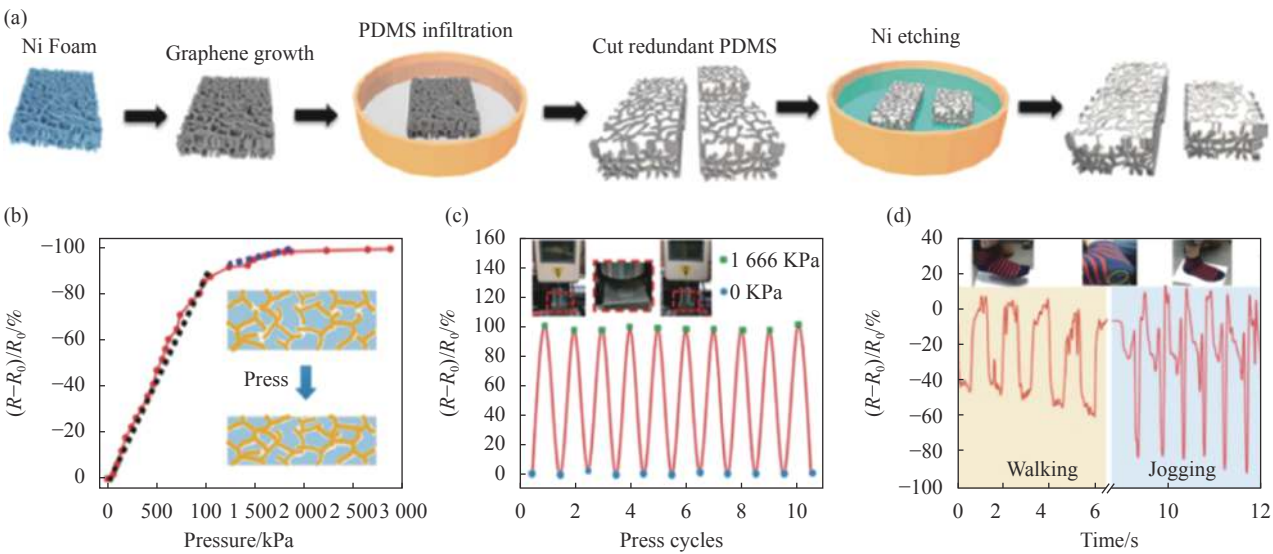


图 10 基于泡沫石墨烯制备的柔性压力传感器的原理示意图 (a)、施加压力时传感器相对电阻的变化 (b)、施加相同压力时,传感器的相对电阻变化 (c) 以及人在行走和跳跃时传感器的相对电阻变化 (d)<sup>[90]</sup>

Fig. 10 Schematic diagram of flexible pressure sensor based on foam graphene (a), change of relative resistance of sensor when pressure is applied (b), change of relative resistance of sensor when the same pressure is applied (c), and change of relative resistance of sensor when people walk and jump (d)<sup>[90]</sup>

5 其他微结构柔性压力传感器

根据机制和仿真分析,混合多孔微结构传感器的有效弹性模量低,而且引入了一个额外的孔隙阻力,这就增加了接触面积和导电路径,从而导致灵敏度高于传统的微结构压力传感器。高性能和易于制造的混合多孔微结构传感器可以促进未来压力传感器的发展。Zhao 等<sup>[25]</sup>提出了一种基于混合多孔微结构 (HPM) 制备的高灵敏度柔性压力传感器。该传感器通过复制天然金黄色葡萄球菌叶子来制备微图案化的接触表面,并以糖为模板形成多孔结构。最后,通过将两根涂有 MWCNT 的 HPM-PDMS 膜面对面放置,同时使用铜线作为电极,组装成了一种柔性压力传感器(图 11)。与传统的采用单一微结构 (M-PDMS) 或多孔结构 (P-PDMS) 制备的压力传感器相比,该混合多孔微结构压力传感器降低了传感器的有效弹性模量,并引入了额外的孔隙阻力,从而有效地提升了传感器

的灵敏度。该设备可用于实时监测人体生理信号,如手指按压、声音振动、吞咽活动和腕部脉搏等。

研究表明,合理的结构设计和性能微妙的材料相结合,可以实现具有宽工作范围的高灵敏度压力传感器。自然界中的许多昆虫已经显示出天生的能力来创造非凡的多孔结构,如蜂巢、蜘蛛网和蚁巢。与传统孔隙结构相比,分层孔隙结构提供了更大的接触面积和分子间相互作用,从而提高了压力传感器的机械稳定性和传感特性。

Guan 等<sup>[7]</sup>利用蜂巢的三维分层结构和炭黑 (CB) 渗透网络之间的协同效应,制备了一种具有高灵敏度 (1.12 kPa<sup>-1</sup>)、宽检测范围 (20 Pa~1.2 MPa)、响应速度快 (≈15 ms)、高稳定性的柔性压力传感器 (NWPS)(图 12)。此外,他们采用具有大小可调的牺牲颗粒模板来获得聚合物复合材料内部的巢状结构,从而增加了对压力的敏感性。该柔性压力传感器已成功用于检测生理信号(如手腕和颈

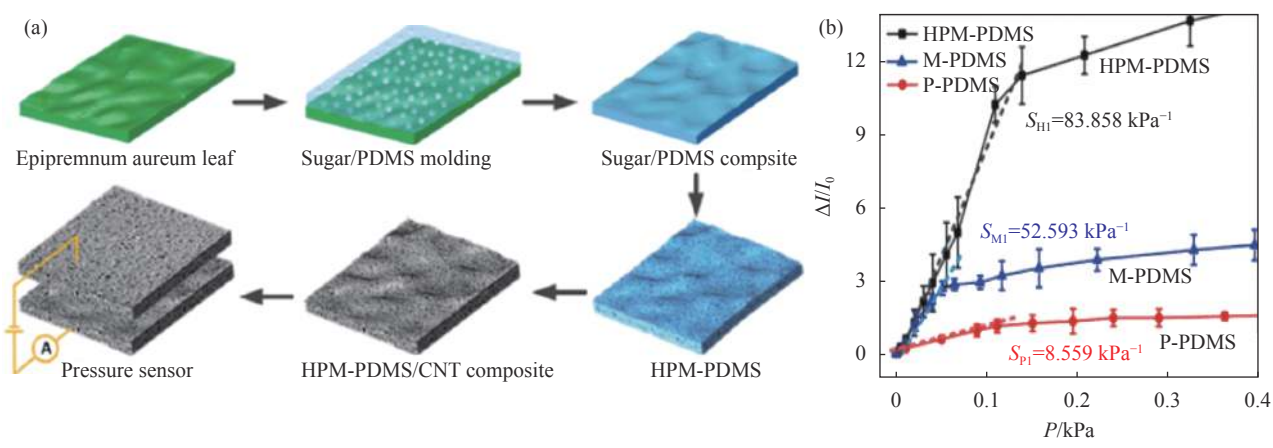


图 11 混合多孔微结构传感器制作示意图 (a); 基于 HPM-PDMS、M-PDMS 和 P-PDMS 的压力传感器的灵敏度 (b)<sup>[25]</sup>

Fig. 11 Schematic diagram of hybrid porous microstructure sensor (a); Sensitivity of the HPM-PDMS, M-PDMS and P-PDMS based pressure sensors (b)<sup>[25]</sup>

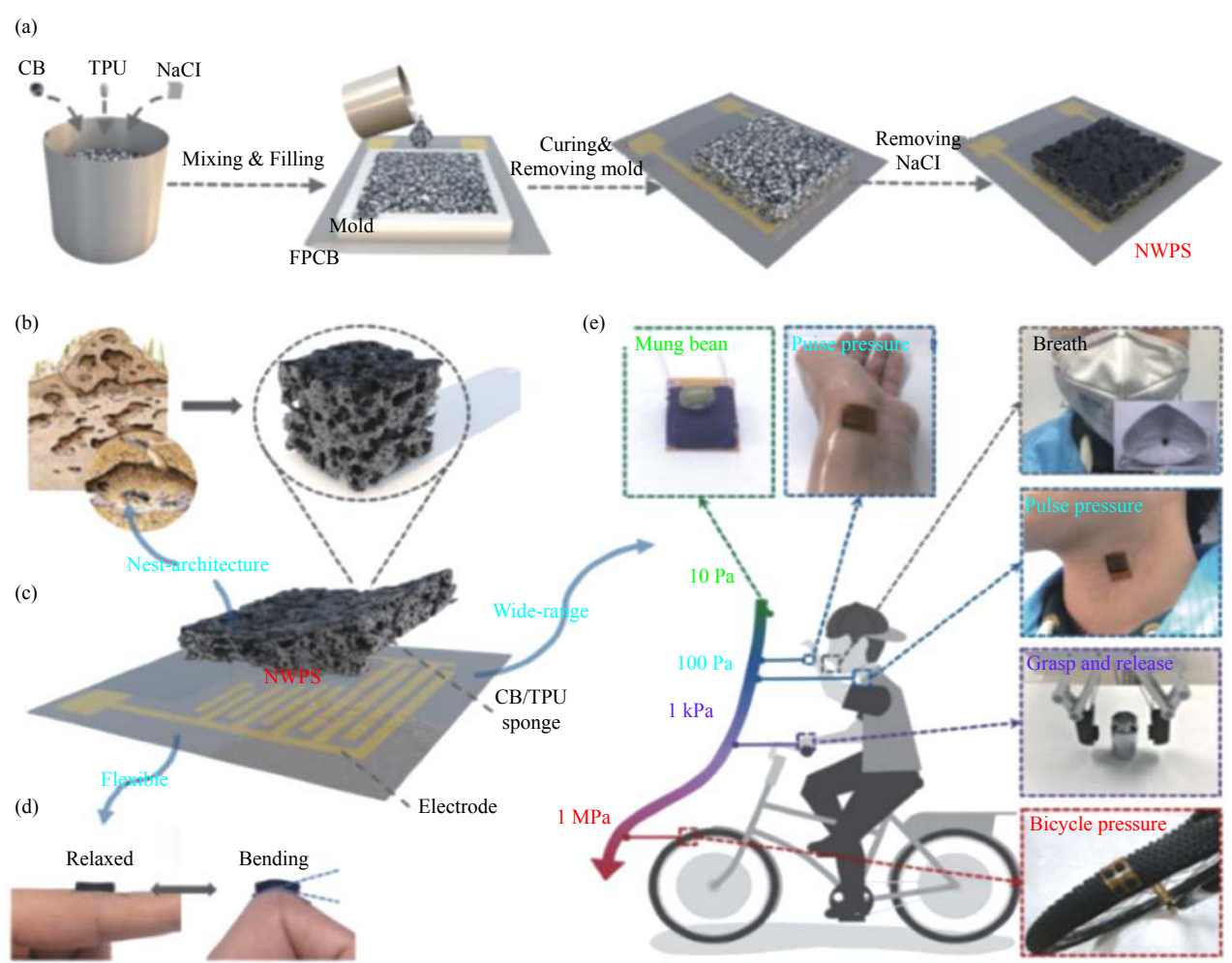


图 12 基于网络架构的宽量程压力传感器 (NWPS) 的制作过程 (a)、蚁巢的照片 (b)、NWPS 的分解图 (c)、NWPS 用手指弯曲的插图 (d) 和利用 NWPS 的高灵敏度和宽检测范围的各种应用 (e)<sup>[7]</sup>

Fig. 12 Fabrication process of wide range pressure sensor (NWPS) based on network architecture (a), photograph of ant nests (b), exploded diagram of the NWPS (c), illustration of the NWPS bending with a finger (d), and various applications exploiting the high sensitivity and wide detection range of the NWPS (e)<sup>[7]</sup>



静脉搏动)及用于辅助机器人对象操纵和监测自行车轮胎压力。

目前, 柔性压力传感器都普遍存在一个严重的缺点, 即在低压下响应较灵敏, 但在压力较大时变得不灵敏甚至完全不响应。然而, 许多实际应用需要一种这样的压力传感器: 既能感受到轻如鸿毛的压力, 又能在高压下灵敏响应。Bai 等<sup>[91]</sup>通过将聚乙烯醇 (PVA)/磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 混合液浇筑在砂纸上固化, 获得了一个高度不平的层状内填充结构 (GIA) 电介质。随后在 PI 膜上沉积一层金

(100 nm), 最后将 PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  层状内填充结构夹在两层 PI-Au 膜中间, 制备了一种基于层状内填充结构的离子压力传感器 (图 13)。这种内填充式结构具有可容纳材料表面微观结构形变的咬边和凹槽, 有效提高了结构的可压缩性和压力响应范围。经测试, 该压力传感器在宽压力调节 (0.08 Pa~360 kPa) 上具有前所未有的高灵敏度 ( $S_{\text{min}} > 220 \text{ kPa}^{-1}$ ), 并且在全压力范围内具有超高压分辨率 (18 Pa 或 0.0056%) 及卓越的机械稳定性, 成功解决了电容式压力传感器在高压下灵敏度极低的难题。

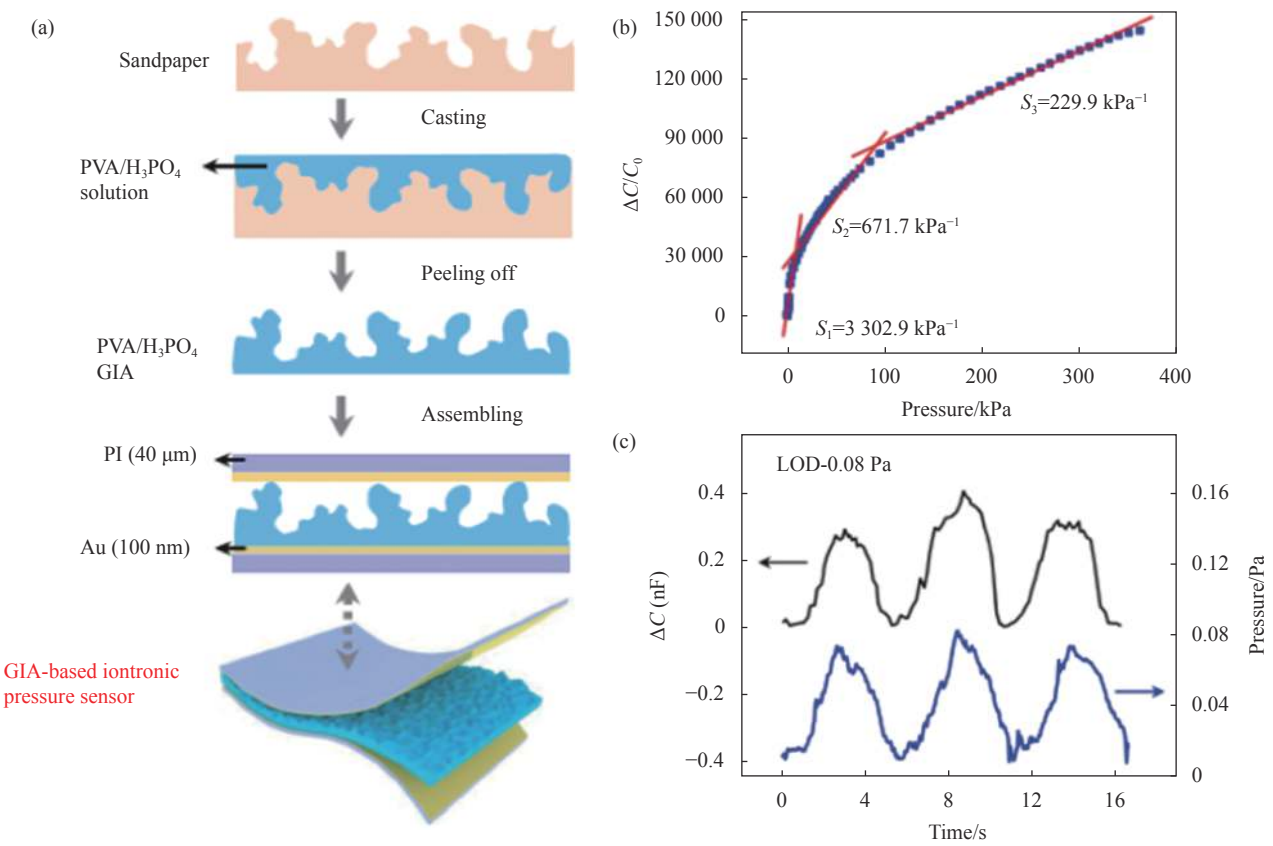


图 13 基于 GIA 的离子压力传感器的制备示意图 (a)、在高达 360 kPa 范围内电容的变化 (b) 和检测极限 (c)<sup>[91]</sup>

Fig. 13 Schematic illustration of the preparation of a GIA-based iontronic pressure sensor (a), change of capacitance over the pressure range up to 360 kPa (b), and limit of detection (LOD) (c)<sup>[91]</sup>

6 总结与展望

在过去的几十年中, 柔性压力传感器在人体健康医疗监测、智能机器人、电子皮肤等领域已经取得了巨大的进步。本文归纳出目前用于柔性压力传感器的主要微纳结构有: 微金字塔、微球形、微柱形、仿生微结构、褶皱、多孔微结构及多种微结构相结合的复合微结构等。大量研究表明, 采用微结构对柔性压力传感器的灵敏度、响应时间、感测范围、稳定性等性能具有显著提升

作用。

尽管柔性压力传感器的研究取得了较大进展, 但对于柔性压力传感器的实际应用仍然存在一些问题。例如, 如何同时提升柔性压力传感器的灵敏度和感测范围是传感器研发过程中的重中之重。此外, 柔性压力传感器在使用过程中的耐环境性 (包括水汽、温湿度、耐腐蚀性等) 和长期稳定性、耐久性等也是急需得到解决的问题。因此, 未来可以: (1) 进一步探索新材料和创新的导电机制,

以在医疗植入服务和健康监测及其他领域中实现更大范围、更灵敏的压力测量;(2)对已有微结构的尺寸、参数、形貌等进行进一步的优化、分析,以实现传感器性能的最佳调控;(3)开发新型的微结构压力传感器,以实现更低成本、可大面积制备的目标。此外,设备的微细加工和生产应跟上传感器需求和发展。在现实生活中,由压力、温度和其他传感器组成的多功能传感器中正在占领传感器市场。未来的传感器技术将精确地响应外部环境的变化,这将成为智能机器人及用于健康监测的医疗和人类活动领域的重要组成部分。

### 参考文献:

- [1] ZANG Y P, ZHANG F J, DI C, et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications[J]. *Materials Horizons*, 2015, 2(2): 140-156.
- [2] ZHOU H W, WANG Z W, ZHAO W F, et al. Robust and sensitive pressure/strain sensors from solution processable composite hydrogels enhanced by hollow-structured conducting polymers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126307.
- [3] LIU Z, MA Y, OUYANG H, et al. Transcatheter self-powered ultrasensitive endocardial pressure sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1807560.
- [4] OUYANG H, LIU Z, LI N, et al. Symbiotic cardiac pacemaker[J]. *Nature communications*, 2019, 10: 1821.
- [5] CHENG X L, XUE X, MA Y, et al. Implantable and self-powered blood pressure monitoring based on a piezoelectric thinfilm: Simulated, in vitro and in vivo studies[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 453-460.
- [6] SHARMA S, CHHETRY A, SHARIFUZZAMAN M, et al. Wearable capacitive pressure sensor based on MXene composite nanofibrous scaffolds for reliable human physiological signal acquisition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(19): 22212-22224.
- [7] GUAN X, WANG Z Y, ZHAO W Y, et al. Flexible piezoresistive sensors with wide-range pressure measurements based on a graded nest-like architecture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 26137-26144.
- [8] JIANG D J, SHI B J, OUYANG H, et al. Emerging implantable energy harvesters and self-powered implantable medical electronics[J]. *ACS Nano*, 2020, 14: 6436-6448.
- [9] WANG Y L, ZHU W, YU Y D, et al. High-sensitivity flexible pressure sensor with low working voltage based on sphenoid microstructure[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(13): 7354-7361.
- [10] ZHAO L M, LI H, MENG J P, et al. The recent advances in self-powered medical information sensors[J]. *InfoMat*, 2020, 2: 212-234.
- [11] MENG J P, LI Z. Schottky-contacted nanowire sensors[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2000130.
- [12] ZHENG Q, TANG Q Z, WANG Z L, et al. Self-powered cardiovascular electronic devices and systems[J]. *Nature Reviews Cardiology*, 2020, 18: 7-21.
- [13] WANG Z, CHEN J, CONG Y, et al. Ultrastretchable strain sensors and arrays with high sensitivity and linearity based on super tough conductive hydrogels[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(21): 8062-8069.
- [14] LIU M M, PU X, JIANG C Y, et al. Large-area all-textile pressure sensors for monitoring human motion and physiological signals[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1703700.
- [15] LIU P, LIU J, ZHU X, et al. A highly adhesive flexible strain sensor based on ultra-violet adhesive filled by graphene and carbon black for wearable monitoring[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 182: 107771.
- [16] GUO Y, ZHONG M, FANG Z, et al. A wearable transient pressure sensor made with mxene nanosheets for sensitive broad-range human-machine interfacing[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(2): 1143-1150.
- [17] WANG X, GU Y, XIONG Z, et al. Silk-molded flexible, ultra-sensitive, and highly stable electronic skin for monitoring human physiological signals[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(9): 1336-1342.
- [18] HAN M, LEE J, KIM J K, et al. Highly sensitive and flexible wearable pressure sensor with dielectric elastomer and carbon nanotube electrodes[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 305: 111941.
- [19] CHEN W F, YAN X. Progress in achieving high-performance piezoresistive and capacitive flexible pressure sensors: A review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 43: 175-188.
- [20] BAE G Y, HAN J T, LEE G, et al. Pressure/temperature sensing bimodal electronic skin with stimulus discriminability and linear sensitivity[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(43): 1803388.
- [21] CHOI H B, OH J, KIM Y, et al. Transparent pressure sensor with high linearity over a wide pressure range for 3d touch screen applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(14): 16691-16699.
- [22] SHI R L, LOU Z, CHEN S, et al. Flexible and transparent capacitive pressure sensor with patterned microstructured composite rubber dielectric for wearable touch keyboard application[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(12): 1587-1595.
- [23] LIU H, LI Q, ZHANG S, et al. Electrically conductive poly-

- mer composites for smart flexible strain sensors: A critical review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(45): 12121-12141.
- [24] WU S, PENG S, HAN Z J, et al. Ultrasensitive and stretchable strain sensors based on mazelike vertical graphene network[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(42): 36312-36322.
- [25] ZHAO T, LI T, CHEN L, et al. Highly sensitive flexible piezoresistive pressure sensor developed using biomimetically textured porous materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(32): 29466-29473.
- [26] HAMMOCK M L, CHORTOS A, TEE B C, et al. C, et al. 25th anniversary article: The evolution of electronic skin (e-skin): A brief history, design considerations, and recent progress[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(42): 5997-6038.
- [27] ZHU Y C, WU Y G, WANG G S, et al. A flexible capacitive pressure sensor based on an electrospun polyimide nanofiber membrane[J]. *Organic Electronics*, 2020, 84: 105759.
- [28] LIU H, HUANG W J, YANG X R, et al. Organic vapor sensing behaviors of conductive thermoplastic polyurethane-graphene nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(20): 4459-4469.
- [29] LIU H, DONG M Y, HUANG, W J, et al. Lightweight conductive graphene/thermoplastic polyurethane foams with ultrahigh compressibility for piezoresistive sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 73-83.
- [30] LIU H, LI Y L, DAI K, et al. Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(1): 157-166.
- [31] SEYEDIN M Z, RAZAL J M, INNIS P C, et al. Strain-responsive polyurethane/PEDOT: PSS elastomeric composite fibers with high electrical conductivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(20): 2957-2966.
- [32] LI M, LI H, ZHONG W, et al. Stretchable conductive polypyrrole/polyurethane (PPy/PU) strain sensor with net-like microcracks for human breath detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 1313-1319.
- [33] TRAN M T, TUNG T T, SACHAN A, et al. 3D sprayed polyurethane functionalized graphene/carbon nanotubes hybrid architectures to enhance the piezoresistive response of quantum resistive pressure sensors[J]. *Carbon*, 2020, 168: 564-579.
- [34] LIN Y, LIU S Q, CHEN S, et al. A highly stretchable and sensitive strain sensor based on graphene-elastomer composites with a novel double-interconnected network[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(26): 6345-6352.
- [35] ZHAO S F, LI J H, CAO D X, et al. Percolation threshold-inspired design of hierarchical multiscale hybrid architectures based on carbon nanotubes and silver nanoparticles for stretchable and printable electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(27): 6666-6674.
- [36] WANG Y L, JIA Y Y, ZHOU Y J, et al. Ultra-stretchable, sensitive and durable strain sensors based on polydopamine encapsulated carbon nanotubes/elastic bands[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(30): 8160-8170.
- [37] HUANG J, YANG X, LIU J, et al. Vibration monitoring based on flexible multi-walled carbon nanotube/polydimethylsiloxane film sensor and the application on motion signal acquisition[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(33): 335504.
- [38] JEONG S H, ZHANG S, HJORT K, et al. PDMS-based elastomer tuned soft, stretchable, and sticky for epidermal electronics[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(28): 5830-5836.
- [39] CUI J, ZHANG B, DUAN J, et al. Flexible pressure sensor with Ag wrinkled electrodes based on PDMS substrate[J]. *Sensors*, 2016, 16(12): 2131.
- [40] CHOI T Y, HWANG B U, KIM B Y, et al. Stretchable, transparent, and stretch-unresponsive capacitive touch sensor array with selectively patterned silver nanowires/reduced graphene oxide electrodes[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(21): 18022-18030.
- [41] RYU S, LEE P, CHOU J B, et al. Extremely elastic wearable carbon nanotube fiber strain sensor for monitoring of human motion[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 5929-5936.
- [42] AMJADI M, YOON Y J, PARK I, et al. Ultra-stretchable and skin-mountable strain sensors using carbon nanotubes-Ecoflex nanocomposites[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(37): 375501.
- [43] ZHANG M C, WANG C Y, WANG H M, et al. Carbonized cotton fabric for high-performance wearable strain sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(2): 1604795.
- [44] LEE J, PYO S, KWON D S, et al. Ultrasensitive strain sensor based on separation of overlapped carbon nanotubes[J]. *Small*, 2019, 15(12): 1805120.
- [45] JIANG Y, HE Q, CAI J, et al. Flexible strain sensor with tunable sensitivity via microscale electrical breakdown in graphene/polyimide thin films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(52): 58317-58325.
- [46] SEKITANI T, ZSCHIESCHANG U, KLAUK H, et al. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(12): 1015-1022.
- [47] ROH E, HWANG B U, KIM D, et al. Stretchable, transparent, ultrasensitive, and patchable strain sensor for human-



- machine interfaces comprising a nanohybrid of carbon nanotubes and conductive elastomers[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 6252-6261.
- [48] CHUN S, SON W, CHOI C. Flexible pressure sensors using highly-oriented and free-standing carbon nanotube sheets[J]. *Carbon*, 2018, 139: 586-592.
- [49] LUN S, LU C, YANG S X, et al. Highly sensitive skin-mountable strain gauges based entirely on elastomers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(19): 4044-4050.
- [50] CHEN H Y, BAO S J, MA J H, et al. A wearable daily respiration monitoring system using pdms-graphene compound tensile sensor for adult[C]. IEEE, 2019: 1269-1273.
- [51] HUANG J, WANG J, YANG Z, et al. High-performance graphene sponges reinforced with polyimide for room-temperature piezoresistive sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 8180-8189.
- [52] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [53] IIJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. *Nature*, 1993, 363: 603-605.
- [54] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306: 666-670.
- [55] WANG B, LEE B K, KWAK M J, et al. Graphene/polydimethylsiloxane nanocomposite strain sensor[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(10): 105005.
- [56] YAO H B, GE J, WANG C F, et al. A flexible and highly pressure-sensitive graphene- polyurethane sponge based on fractured microstructure design[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(46): 6692-6698.
- [57] LI X S, CAI W W, AN J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324: 1312-1314.
- [58] HASS J, DE HEER W A, CONRAD E H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20(32): 323202.
- [59] WENG M, SUN L, QU S, et al. Fingerprint-inspired graphene pressure sensor with wrinkled structure[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2020, 37: 100714.
- [60] TAO L Q, ZHANG K N, TIAN H, et al. Graphene-paper pressure sensor for detecting human motions[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 8790-8795.
- [61] YAO D H, WU L L, PENG S G, et al. Use of surface penetration technology to fabricate superhydrophobic multifunctional strain sensors with an ultrawide sensing range[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(9): 11284-11295.
- [62] BAI S, SUN C, WAN P, et al. Transparent conducting films of hierarchically nanostructured polyaniline networks on flexible substrates for high-performance gas sensors[J]. *Small*, 2015, 11(3): 306-310.
- [63] ZHAO S F, RAN W H, WANG D P, et al. 3D dielectric layer enabled highly sensitive capacitive pressure sensors for wearable electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 32023-32030.
- [64] ZHAO X, WANG W L, WANG Z, et al. Flexible PEDOT:PSS/polyimide aerogels with linearly responsive and stable properties for piezoresistive sensor applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125115.
- [65] BHATTACHARJEE M, SONI M, ESCOBEDO P, et al. PEDOT:PSS microchannel-based highly sensitive stretchable strain sensor[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 6(8): 2000445.
- [66] ZHOU Z, ZHANG X, WU X, et al. Self-stabilized polyaniline@graphene aqueous colloids for the construction of assembled conductive network in rubber matrix and its chemical sensing application[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 125: 1-8.
- [67] TIAN M W, WANG Y J, QU L J, et al. Electromechanical deformation sensors based on polyurethane/polyaniline electrospinning nanofibrous mats[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 219: 11-19.
- [68] HE W N, LI G Y, ZHANG S Q, et al. Polypyrrole/silver coaxial nanowire aero-sponges for temperatureindependent stress sensing and stress-triggered joule heating[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4244-4251.
- [69] WANG X Y, FENG G Y, LI M J, et al. Effect of PEDOT: PSS content on structure and properties of PEDOT: PSS/poly(vinyl alcohol) composite fiber[J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 76(4): 2097-2111.
- [70] WANG C, HU K, ZHAO C C, et al. Customization of conductive elastomer based on PVA/PEI for stretchable sensors[J]. *Small*, 2020, 16: 1904758.
- [71] YUK H, LU B Y, ZHAO X H. Hydrogel bioelectronics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(6): 1642-1667.
- [72] MERINO S, MARTIN C, KOSTARELOS K, et al. Nanocomposite hydrogels: 3D polymer- nanoparticle synergies for On-Demand drug delivery[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 4686-4697.
- [73] VASHIST A, VASHIST A, GUPTA Y K, et al. Recent advances in hydrogel based drug delivery systems for the human body[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2: 147-166.
- [74] SELIKTAR D. Designing cell-compatible hydrogels for biomedical applications[J]. *Science*, 2012, 336: 1124-1128.
- [75] SHI L, ZHU T X, GAO G X, et al. Highly stretchable and transparent ionic conducting elastomers[J]. *Nature Com-*

- munications, 2018, 9: 2630.
- [76] TONDERA C, AKBAR T F, THOMAS A K, et al. Highly conductive, stretchable, and cell-adhesive hydrogel by nano-clay doping[J]. *Small*, 2019, 15: 1901406.
- [77] WANG J, LIN Y K, MOHAMED A, et al. High strength and flexible aramid nanofiber conductive hydrogels for wearable strain sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9: 575-583.
- [78] HUANG Z L, GAO M, YAN Z C, et al. Pyramid microstructure with single walled carbon nanotubes for flexible and transparent micro-pressure sensor with ultra-high sensitivity[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 266: 345-351.
- [79] SHAO Q, NIU Z, HIRTZ M, et al. High-performance and tailorable pressure sensor based on ultrathin conductive polymer film[J]. *Small*, 2014, 10(8): 1466-1472.
- [80] ZHANG X Y, HU Y G, GU H, et al. A highly sensitive and cost-effective flexible pressure sensor with micropillar arrays fabricated by novel metal-assisted chemical etching for wearable electronics[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(9): 1900367.
- [81] ZHANG Y, HU Y, ZHU P, et al. Flexible and highly sensitive pressure sensor based on microdome-patterned pdms forming with assistance of colloid self-assembly and replica technique for wearable electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41): 35968-35976.
- [82] SHI J, WANG L, DAI Z, et al. Multiscale hierarchical design of a flexible piezoresistive pressure sensor with high sensitivity and wide linearity range[J]. *Small*, 2018, 14(27): 1800819.
- [83] WAN Y, QIU Z, HUANG J, et al. Natural plant materials as dielectric layer for highly sensitive flexible electronic skin[J]. *Small*, 2018, 14(35): 1801657.
- [84] SU B, GONG S, MA Z, et al. Mimosa-inspired design of a flexible pressure sensor with touch sensitivity[J]. *Small*, 2015, 11(16): 1886-1891.
- [85] YAN J F, MA Y N, LI X X, et al. Flexible and high-sensitivity piezoresistive sensor based on MXene composite with wrinkle structure[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 23592-23598.
- [86] SHEN Y P, WANG Y B, LUO Z L, et al. Durable, sensitive, and wide-range wearable pressure sensors based on wavy-structured flexible conductive composite film[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(8): 2000206.
- [87] DING Y C, YANG J, TOLLE C, et al. Flexible and compressible PEDOT PSS melamine conductive sponge prepared via one-step dip coating as piezoresistive pressure sensor for human motion detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 16077-16086.
- [88] DONG X C, WEI Y, CHEN S, et al. A linear and large-range pressure sensor based on a graphene/silver nanowires nanobiocomposites network and a hierarchical structural sponge[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 155: 108-116.
- [89] QIN R, HU M, LI X, et al. A highly sensitive piezoresistive sensor based on MXenes and polyvinyl butyral with a wide detection limit and low power consumption[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(34): 17715-17724.
- [90] PANG Y, TIAN H, TAO L, et al. Flexible, highly sensitive, and wearable pressure and strain sensors with graphene porous network structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 26458-26462.
- [91] BAI N N, WANG L, WANG Q, et al. Graded intrafillable architecture-based iontronic pressure sensor with ultra-broad-range high sensitivity[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 209.