



基于微纳米纤维的多层次微结构设计制备及其传感应用

罗敬之 金育安 孔浩宇 李光勇 张明华 杜建科

Design, fabrication and sensing application of hierarchical microstructures based on micro/nano fibers

LUO Jingzhi, JIN Yu'an, KONG Haoyu, LI Guangyong, ZHANG Minghua, DU Jianke

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230531.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于微结构的柔性压力传感器设计、制备及性能

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

复合材料学报. 2021, 38(10): 3133–3150 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210520.004>

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>

自供能电致变色器件研究进展

Research process in self-powered electrochromic devices

复合材料学报. 2021, 38(6): 1724–1733 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210210.007>

空气过滤用微纳米聚丙烯腈/皮芯型聚乙烯-聚丙烯双组分纤维多层复合材料的制备与性能

Preparation and properties of micro–nano polyacrylonitrile/sheath–core polyethylene–polypropylene bicomponent fiber multilayer composite filters

复合材料学报. 2020, 37(7): 1513–1521 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191031.001>

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>

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.20230531.003

基于微纳米纤维的多层次微结构设计制备 及其传感应用



分享本文

罗敬之, 金育安*, 孔浩宇, 李光勇, 张明华, 杜建科

(宁波大学 机械工程与力学学院, 智能结构与压电器件实验室, 宁波 315211)

摘要: 微结构化是提高柔性压力传感器性能的重要技术手段之一, 本文提出一种基于微纳米纤维的多层次微结构设计与快速制备方法。首先采用近场直写与熔融沉积成型一体化成形工艺制备出具有多尺度纤维的牺牲支架, 在聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 中掺杂碳纳米管 (Carbon nanotubes, CNTs) 作为柔性传感器的介电层材料, 通过牺牲模板法制备出具有多层次微结构的 CNTs/PDMS 柔性介电层; 进一步研究了多层次微结构的设计参数对其传感性能的影响。实验结果表明: 设计的微结构能显著增强柔性传感器的输出电性能。其中高度为 1.3 mm、间距为 1.5 mm 的多层次微结构在频率为 3 Hz、压力载荷为 14 N 下输出电性能最为优异; 此外, 制备的传感器经过 20 000 次循环测试, 表现出良好的稳定性与耐久性。最后, 设计了一款用于观察足底压力分布及步态检测的柔性压力传感鞋垫, 结果表现出良好灵敏度和稳定性。本文为低成本快速制备多层次微结构提供新的思路, 为制备高性能柔性压力传感器提供参考与借鉴。

关键词: 多尺度一体化成形; 微纳米纤维; 多层次微结构; 自供电; 柔性压力传感器; 碳纳米管

中图分类号: TH164; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)01-0207-12

Design, fabrication and sensing application of hierarchical microstructures based on micro/nano fibers

LUO Jingzhi, JIN Yu'an*, KONG Haoyu, LI Guangyong, ZHANG Minghua, DU Jianke

(Intelligent Structures and Piezoelectric Devices Laboratory, School of Mechanical Engineering and Mechanics,
Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Microstructuring is one of the important techniques to improve the performance of flexible pressure sensors. In this paper, a method for designing and fabricating hierarchical microstructures based on micro/nano fibers was proposed. First, a sacrificial mold with hierarchical microstructures was prepared by integrating near-field direct writing and fused deposition modeling. Carbon nanotubes (CNTs) were doped into polydimethylsiloxane (PDMS) as the dielectric layer material for the flexible sensor. The CNTs/PDMS flexible dielectric layer with hierarchical microstructures was then prepared by sacrificial template method. Furthermore, the effect of design parameters of hierarchical microstructures on the sensing performance was studied. The experimental results show that the designed microstructures can significantly enhance the output electrical performance of the flexible sensor. Among them, the hierarchical microstructure with a height of 1.3 mm and a spacing of 1.5 mm exhibits the best output electrical performance under a pressure load of 14 N at a frequency of 3 Hz. In addition, the fabricated sensor exhibits good stability and durability after 20 000 cycles of testing. Finally, a flexible pressure sensing insole was designed for observing the distribution of foot pressure and gait detection, which demonstrates good sensitivity and

收稿日期: 2023-03-29; 修回日期: 2023-05-06; 录用日期: 2023-05-17; 网络首发时间: 2023-06-01 15:54:38

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230531.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (52275343); 浙江省自然科学基金 (LY23E050003)

Natural Science Foundation of China (52275343); National Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY23E050003)

通信作者: 金育安, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为 3D 打印智能结构与功能器件 E-mail: jinyuan@nbu.edu.cn

引用格式: 罗敬之, 金育安, 孔浩宇, 等. 基于微纳米纤维的多层次微结构设计制备及其传感应用 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 207-218.

LUO Jingzhi, JIN Yu'an, KONG Haoyu, et al. Design, fabrication and sensing application of hierarchical microstructures based on micro/nano fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 207-218(in Chinese).

stability. This study provides a new approach for low-cost and rapid fabrication of hierarchical microstructures and serves as a reference for the development of high-performance flexible pressure sensors.

Keywords: multi-scale integrated fabrication; micro/nano fibers; hierarchical microstructure; self-powered; flexible pressure sensor; CNT

随着技术的不断发展和物联网时代的到来，许多领域都需要利用传感器来收集和传递数据以实现智能识别。物联网系统已经广泛应用于生物医学、医疗器械、汽车工业等领域^[1-2]。物联网的发展与各类新型传感器的出现和制备密不可分。近年来，智能纺织品、可穿戴设备、软体机器人^[3]等柔性器件逐渐进入大众的视野，并引起了研究人员的密切关注。其中柔性压力传感器是可穿戴设备的关键部件，它能够感知周围的刺激并做出响应。相比传统的电子器件，柔性传感器具有良好的柔韧性、延展性，甚至可以自由弯曲或折叠等优点^[4-5]，使之可以根据测量条件的要求任意布置。目前，柔性传感器已广泛应用于电子皮肤、医疗保健、医疗、运动设备、纺织品、航空航天、环境监测等领域^[6-10]。柔性压力传感器根据其工作原理不同，可以分为压阻式^[11]、电容式^[12]、压电式^[13]和摩擦电式^[14]这4大类。

摩擦电式传感器是一种基于摩擦起电和静电感应原理的器件，通过两种不同电性的材料接触摩擦，在表面感应出正负电荷，分离后产生电势差，通过连接外电路实现电荷转移，通常被称为摩擦纳米发电机 (Triboelectric nanogenerator, TENG)。根据相互作用方式不同，常见的 TENG 有垂直接触分离式^[15]、水平滑动式^[16]、单电极式^[17]及独立层式^[18]。自从 Fan 等^[19]首次提出基于摩擦电式原理的压力传感器以来，TENG 成为研究最广泛的传感器之一，已被广泛应用于收集各种能量，如风能^[20]、水能^[21-22]、声波能^[23]、生物机械能^[24-25]等。

目前，应用最为广泛的柔性摩擦式传感器包括垂直接触分离式与单电极式，其中垂直接触分离式凭借瞬时功率高、结构简单、易于制造等优点，获得了广泛关注。在过去几年里，为了提高 TENG 的输出电性能，研究人员开展了大量工作，包括结构和表面形态优化，材料改性等方法^[26-27]。Rasel 等^[28]提出了一种基于微图案化聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 和碳纳米管 (Carbon nanotubes, CNTs) 与 PDMS 纳米复合材料的双摩擦层式自供电、高耐久性 TENG 压力传感器，用于检测 5~450 kPa 的压力，灵敏度高达

0.51 V/kPa；Zhang 等^[29]采用微/纳米双尺度结构来提高器件性能，电流密度达到 13 μA/cm²，能量体积密度为 53.4 mW/cm³；Uddin 等^[30]采用化学刻蚀法在多孔硅模具沉积纳米银颗粒以构造微图案，再通过模板法制备压力传感器，其输出开路电压为 16.2 V，短路电流为 0.512 μA；Fan 等^[31]通过软光刻技术在 PDMS 表面制作微图案，如线条、立方体和金字塔型图案，其中金字塔型结构输出功率最大，大约为平面图案的 4 倍。目前基于 TENG 设计的柔性压力传感器多采用倒模等工艺实现微结构的一体成型，这些方法耗时长、成本高，且在微结构表面和内部结构功能多样化方面存在较大的局限，从而限制了其传感性能的进一步提升。因此，有必要研究一种低成本、快速方便的介电层微结构设计与制备方法来提高 TENG 压力传感器的性能。

针对上述问题，本文提出一种快速制备多层次微结构的方法，采用近场直写与熔融沉积成型工艺进行一体化制备具有多尺度微纳纤维结构的聚己内酯 (Polycaprolactone, PCL) 牺牲支架，再通过倒模牺牲法制备出具有多层次微结构的柔性介电层；并探究表面微结构设计参数、外部载荷等因素对其传感性能的影响，并进行循环耐久性测试；最后，将组装的柔性压力传感器应用于足底压力监测，探究其实用性。

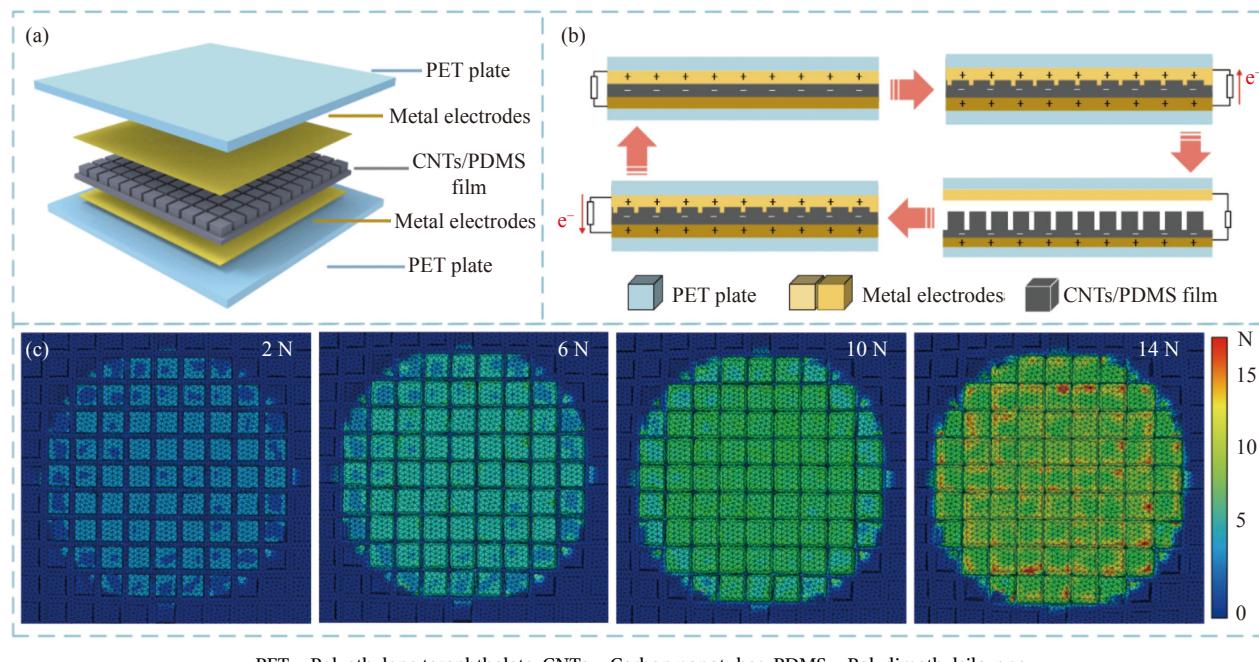
1 传感器结构设计与其传感原理

1.1 柔性传感器的结构设计

本文设计的垂直接触分离式 TENG 压力传感器主要由两个垂直堆叠的部分组成，其中一部分作为静态层，另一部分作为运动层。两部分之间采用微结构介电层相互隔离，避免直接接触导致磨损和短路问题。具体结构如图 1(a) 所示，底层由金属电极与保护片组成，中间层为具有多层次微结构的 CNTs/PDMS 柔性薄膜，即介电层，表面层采用与底层对称的设计，由金属电极与保护片组成。在传感过程中，多层次微结构在外力作用下发生形变，实现摩擦接触面积随着应变的变化而变化。

1.2 柔性传感器的传感原理

传感原理如图 1(b) 所示，可以分为 4 个阶段。



PET—Polyethylene terephthalate; CNTs—Carbon nanotubes; PDMS—Polydimethylsiloxane

图 1 (a) 垂直接触分离式摩擦纳米发电机 (TENG) 压力传感器结构图; (b) 传感原理示意图; (c) 微结构层压缩变形应力云图

Fig. 1 (a) Composition of vertical contact separation-type triboelectric nanogenerator (TENG) structure; (b) Diagram of sensing principle; (c) Stress cloud of dielectric layer with microstructures

第一个阶段，电极未接触介电层，没有电荷产生或转移；第二个阶段，在垂直方向施加载荷后，电极与介电层发生接触，并感应出电荷。由于金属与 PDMS 在摩擦带电序列上存在较大的差异^[32]，电极在接触摩擦过程中容易失去电子，电子从电极流向介电层，导致电极带正电，介电层带负电；第三个阶段，介电层与电极达到静电平衡，此时电极靠近介电层，电荷在两电极间流动；最后一个阶段，在周期性接触分离过程中，电荷在外电路中往复流动，从而产生交流信号。具体来说，在电极与介电层分离时，两个表面之间产生电势差，从而驱动电子从下电极通过外电路流向上电极平衡上表面的正电荷。当两个表面恢复到初始位置时，上电极表面正电荷被完全中和，下表面感应出等量的正电荷，从而实现了静电平衡。最后，在两个表面再次接触时，产生相反的电荷转移。

基于平行板电容原理，在 TENG 压力传感器工作过程中，两摩擦表面之间的电荷分布和介电常数等因素会影响到 TENG 的电容^[33]。假设两极板内表面的带电量分别为 $\pm q$ ，则电荷的面密度分别为 $\pm \sigma_e = \pm q/S$ 。极板间场强为 $E = \sigma_e/\epsilon_0$ ，则电势差为

$$U_{AB} = \int_A^B Edl = Ed = \frac{\sigma_e d}{\epsilon_0} = \frac{qd}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

按照电容的定义式，有

$$C = \frac{q}{U} = \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad (2)$$

式中： U 为两极板间的电势差； ϵ_0 为介电层的真空介电常数； S 为两极板正对面积； d 为两极板间的距离。若将导电材料加入电容器介质，会形成一个随机的微粒网络结构，从而增加了介质的有效面积和电容值^[34]。CNTs 作为一种导电材料，将其加入到介质中可以有效地提高介电层的介电常数，提高介电层的导电性，从而减少电介质损耗，同时也能增强介电层的力学性能。因此在介电层表面积、两极板间距不变的情况下，通过掺杂 CNTs 可以提高 TENG 输出功率。

为了更好地理解微结构在受到外部载荷时变形情况，在 Abaqus 中对微结构介电层薄膜模拟压力载荷，得到的应力云图与变形情况如图 1(c) 所示，可以直观地观察到随着载荷的增加，微结构受到挤压后产生的表面积逐渐增大，从而有利于提升 TENG 压力传感器的输出性能。

2 微结构 CNTs/PDMS 介电层制备

2.1 PCL 多尺度纤维支架制备

将 PCL 材料（美国 SOLVAY 公司）分别采用近场直写与熔融沉积成型工艺制备出间距和直径可调可控的多尺度纤维支架。首先将 PCL 颗粒加入

到料筒当中，并在料筒下端安装直径为 0.35 mm 的喷嘴(思品电纺科技)。在制备细纤维时，将固定针头的金属夹具进行接地处理，接收铝板接高压电源的正极并设置电压为 2.5 kV，在针头与接收铝板之间放置一片厚度为 0.2 mm 的亚克力薄板作为接收板，将料筒温度加热至 70℃，而针头温度加热达到 95℃。调整供液气压为 0.001 MPa，针头与接收板距离为 3 mm，设置打印路径为 5 层，每层高度直接由纤维直径决定(约 10~20 μm)，打印得到微米尺度细纤维如图 2(a) 所示。在打印粗纤维时，关闭高压电源，将供液气压调整为 0.35 MPa，针头与接收板初始距离为 0.2 mm，设置打印路径为 4 层，第一层纤维高度为 0.15 mm，之后每层高度为 0.35 mm，因此针头与接收板间距也需逐层增加 0.35 mm。打印得到如图 2(b) 所示的 PCL 粗纤维。将上述两种打印方式结合得到多尺度纤维支架，如图 2(c) 所示。

2.2 微结构 CNTs/PDMS 薄膜制备

微结构 CNTs/PDMS 柔性薄膜制备过程主要由 3 个步骤组成：(1) 制备牺牲支架；(2) 涂覆固化 PDMS；(3) 剥离 PDMS。如图 3(a) 所示，首先将 PCL 支架和亚克力薄片用 3M 胶带黏附在玻璃皿底面上。将 PDMS (DC184，美国道康宁) 和固

化剂按质量比为 10 : 1 搅拌混合，随后在微量天平 (EX-H3050，天津德安特) 称取质量分数为 1wt% 的 CNTs (上海麦克林) 将其倒入 PDMS 溶液中，将 CNTs/PDMS 混合溶液置于磁力搅拌机 (81-2 型，上海思乐仪器) 上搅拌 1 h。在超声清洗器中超声 20 min 以去除溶液内部残留的空气，将得到的均匀 CNTs/PDMS 溶液涂覆在打印制备的 PCL 纤维支架上，置于恒温干燥箱 (BAO-80A，施都凯仪器设备) 中，在 50℃ 下恒温干燥 2 h 后，剥离亚克力板，得到黏附着 PCL 纤维的 CNTs/PDMS 薄膜，最后将薄膜在二氯甲烷溶液 (Dichloromethane, DCM，西陇科学) 中浸泡 1 h，将 PCL 纤维支架牺牲溶解，最终得到基于微纳米纤维构筑的多层次 CNTs/PDMS 微结构薄膜，如图 3(b) 所示。

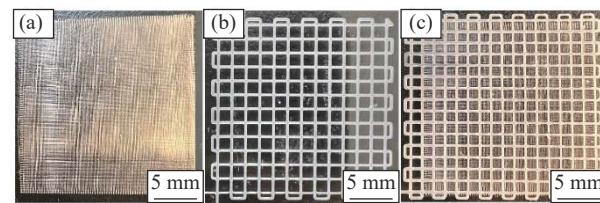


图 2 聚己内酯 (PCL) 纤维支架实物图：(a) 细纤维；(b) 粗纤维；
(c) 多尺度纤维

Fig. 2 Photograph of polycaprolactone (PCL) fiber film: (a) Fine fiber;
(b) Coarse fiber; (c) Multi-scale fiber

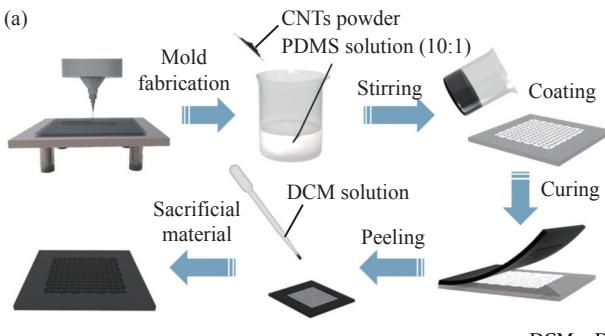


图 3 (a) CNTs/PDMS 薄膜制备流程图；(b) 微结构 CNTs/PDMS 薄膜的光学图像

Fig. 3 (a) Schematic of CNTs/PDMS film preparation; (b) Optical image of microstructured CNTs/PDMS film

3 形貌表征与传感性能测试

3.1 形貌表征

采用德国 ZEISS 公司的激光共聚焦显微镜 (LSM 900 with Airyscan 2) 对制备的微结构薄膜进行观测。从图 4(a)、图 4(b) 可以看出，粗纤维构筑的介电层表面具有显著的微结构，而细纤维可以在微结构的基础上构筑更细微的纹路，两个尺度的纤维使介电层同时具备两个尺度的纹理。如

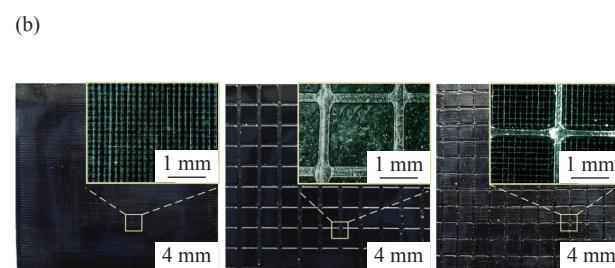


图 4(b)、图 4(c) 所示，在制备过程中通过增加粗纤维的打印层数，使构筑的微结构高度明显增加，由 0.15 mm 增加至 1.30 mm。从图 4(d)~4(f) 可以看出，随着粗纤维间距的减小，构筑的微柱尺寸逐渐减小，微柱的目数逐渐增大，进一步提高了介电层与运动层的接触表面积。

采用德国 ZEISS 公司的 Sigma 场发射扫描电子显微镜对掺杂在 PDMS 中的导电颗粒 CNTs 进

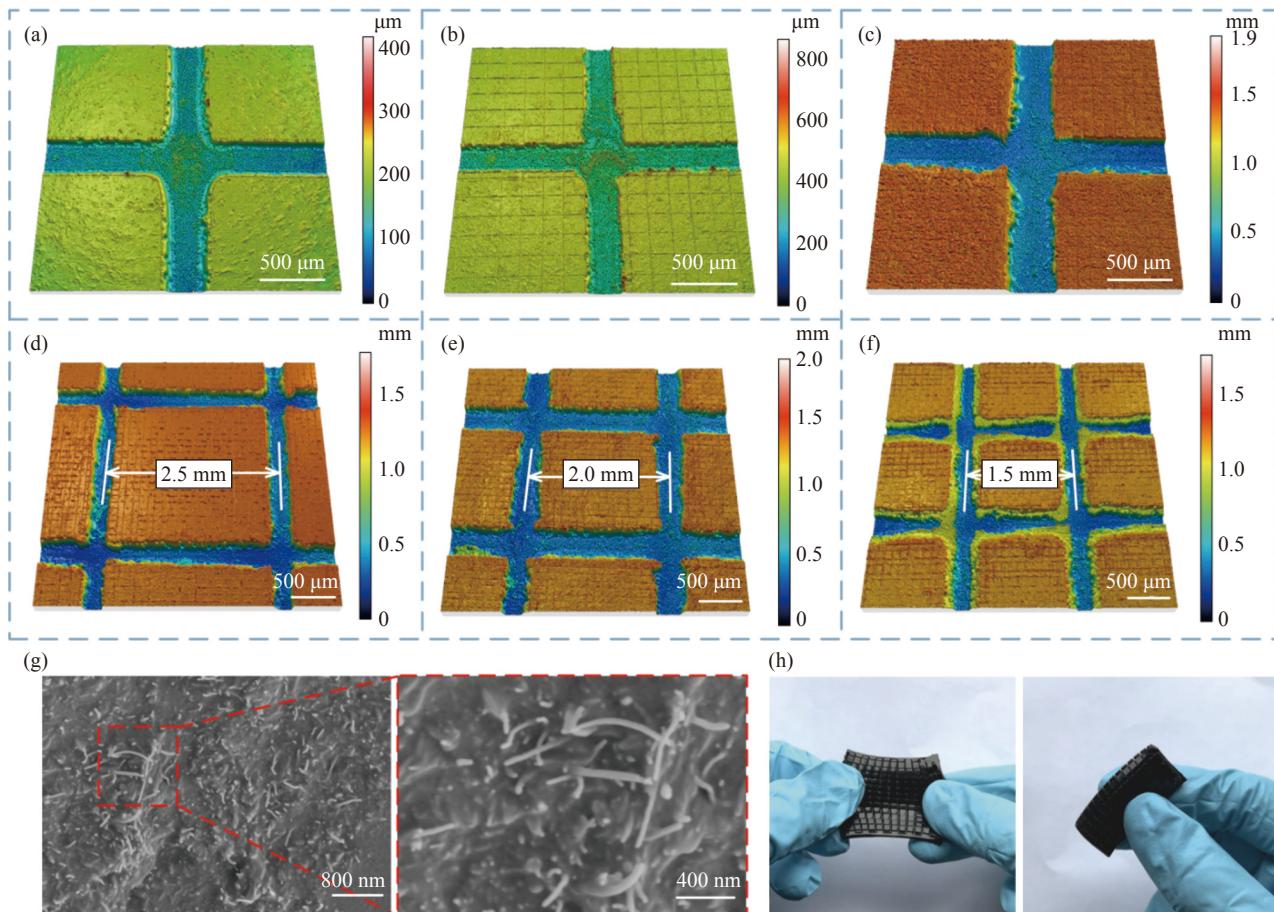


图 4 (a) 粗纤维微结构(高度 0.15 mm); (b) 粗细纤维结合微结构(高度 0.15 mm); (c) 粗纤维微结构(高度 1.30 mm); (d) 粗细纤维结合微结构(高度 1.30 mm, 间距 2.50 mm); (e) 粗细纤维结合微结构(高度 1.30 mm, 间距 2.00 mm); (f) 粗细纤维结合微结构(高度 1.30 mm, 间距 1.50 mm); (g) CNTs/PDMS 薄膜截面微观形貌 SEM 图像; (h) 拉伸弯曲测试示意图

Fig. 4 (a) Coarse fiber pattern with height of 0.15 mm; (b) Pattern of combined fiber with height of 0.15 mm; (c) Coarse fiber pattern with height of 1.30 mm; (d) Pattern of combined fiber with height of 1.30 mm and spacing of 2.50 mm; (e) Pattern of combined fiber with height of 1.30 mm and spacing of 2.00 mm; (f) Pattern of combined fiber with height of 1.30 mm and spacing of 1.50 mm; (g) SEM images of microstructure morphology in the cross-section of CNTs/PDMS thin film; (h) Tensile and bending test

行微观形貌表征, 如图 4(g) 所示。可以看出 CNTs 以少量束状聚集形式分散在 PDMS 基底中, 呈现出紧密堆积、连续的多级桥梁状结构。

制备的多层次微结构 CNTs/PDMS 介电薄膜可以进行一定程度拉伸和弯折, 如图 4(h) 所示, 表明其具有较好的柔韧性和力学性能。另外, 对不同微结构的 CNTs/PDMS 介电层进行了单轴拉伸实验, 探究其力学性能。实验装置与试样及不同微结构介电层的应力-应变曲线如图 5 所示。平整光滑型薄膜在应力达到 0.46 MPa、90% 应变时发生断裂。细纹路薄膜力学性能与之相似, 应力降低了 0.007 MPa, 应变达到了 91.5% 多层次微结构薄膜, 提高了薄膜的可拉伸性, 深度为 1.3 mm 的多层次微结构薄膜相比于平整光滑型薄膜, 应变率增加了 12%。这是由于 CNTs/PDMS 薄膜的刚

度会随着厚度增加逐渐增加, 从而使在同样的力作用下, 其产生的应变随着厚度的增加而减小。而加入多层次微结构, 会使薄膜的平均厚度降低, 减小其刚度, 导致更大的应变。

3.2 传感性能测试

为了对多层次微结构压力传感器的传感性能进行探究, 搭建了如图 6(a) 所示的往复运动实验装置, 该装置可实现可控的压力实验过程。实验装置包括信号发生器 (UTG1010A, 中国优利德)、功率放大器 (SA-PA020, 无锡世敖科技有限公司)、激振器 (MT20, 无锡世敖科技有限公司)、压力传感器 (JHBS, 蚌埠传感器系统工程有限公司) 等。在信号发生器与功率放大器的共同作用下, 激振器驱动运动层做往复压缩运动, 频率为 1~4 Hz, 推力为 0~14 N; 另一侧将静态层固定于压力传感

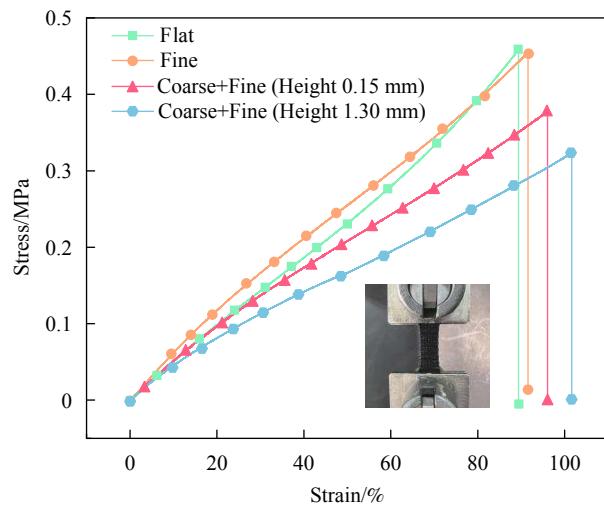


图 5 单轴拉伸实验与多层次微结构 CNTs/PDMS 介电层应力-应变曲线

Fig. 5 Uniaxial tensile test and stress-strain curves of hierarchical microstructure CNTs/PDMS dielectric layer

器上实时监测力的数值。使用数字万用表(Keithley DMM6500, 美国 Tektronix 公司)连接正负金属电极, 测量多层次微结构传感器在往复压缩过程中所产生的输出电信号。

3.3 微结构传感器输出电性能影响因素研究

材料与结构是影响摩擦式压力传感器输出电性能的主要因素。本文着重探讨制备的多尺度微结构及其结构参数对传感器输出电性能的影响。

3.3.1 微结构对输出电性能影响

对 4 种不同的传感器进行输出电性能测试, 分别为平整型 CNTs/PDMS 薄膜、细纤维 CNTs/PDMS 薄膜、粗纤维 CNTs/PDMS 薄膜及粗细纤维结合的多层次微结构 CNTs/PDMS 薄膜, 其中 CNTs 掺杂质量分数均为 1wt%。在实验中, 驱动激振器施加频率为 3 Hz、大小为 14 N 的外载压力, 通过数据采集得到开路电压和短路电流。实验结果如图 6(b)、图 6(c) 所示。可知, 传感器的输出开路电压和短路电流随着微结构的复杂化而逐渐增大。平整型传感器输出的开路电压峰值与短路电流峰值最小, 分别为 13 V 与 0.44 μA。在添加了细纤维构筑的微细纹理之后, 开路电压峰值提升了 2 V, 短路电流峰值提升了 0.04 μA。采用粗纤维构筑的纹理能进一步提升开路电压峰值与短路电流的峰值。而同时采用两种不同尺度的微结构, 开路电压峰值进一步增加到了 20 V, 短路电流峰值达到了 0.62 μA。基于纤维构筑的微结构增大了介电层与金属电极之间的摩擦接触表面积, 增大了电荷的转移面积, 从而提高了传感器的输出电性能。

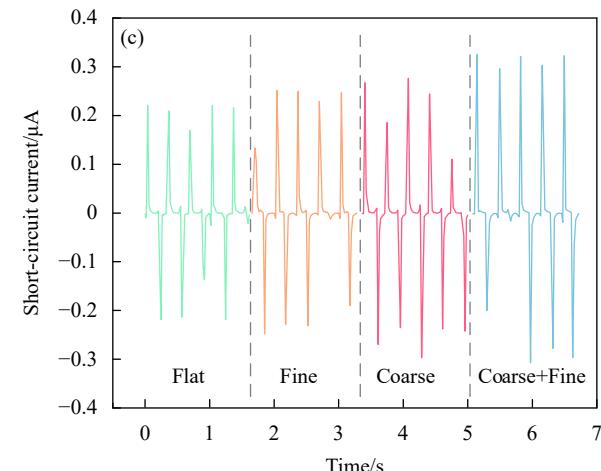
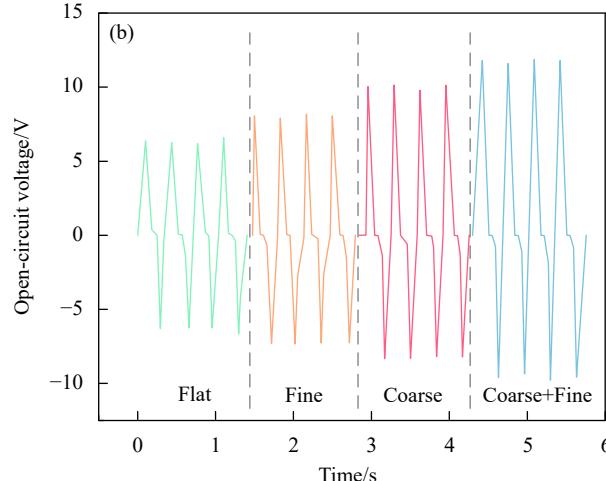
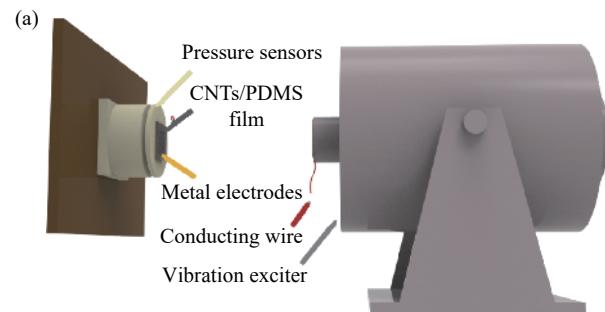


图 6 CNTs/PDMS 薄膜表面微结构对传感器输出电性能影响:

(a) 传感性能测试装置示意图; (b) 开路电压; (c) 短路电流

Fig. 6 Influence of surface microstructure of CNTs/PDMS films on sensor electrical performance: (a) Schematic diagram of the test setup;

(b) Open-circuit voltage; (c) Short-circuit current

3.3.2 微结构参数对输出电性能影响

通过改变制备的粗纤维支架高度, 能获得具有不同高度微结构的介电层。本文分别对高度为 0.15 mm 和 1.30 mm 的多层次微结构传感器进行输出电性能测试, 获得如图 7 所示的输出电信号波形图。微柱结构的高度从 0.15 mm 提高至 1.30 mm, 对应的开路电压峰值从 20 V 增大至

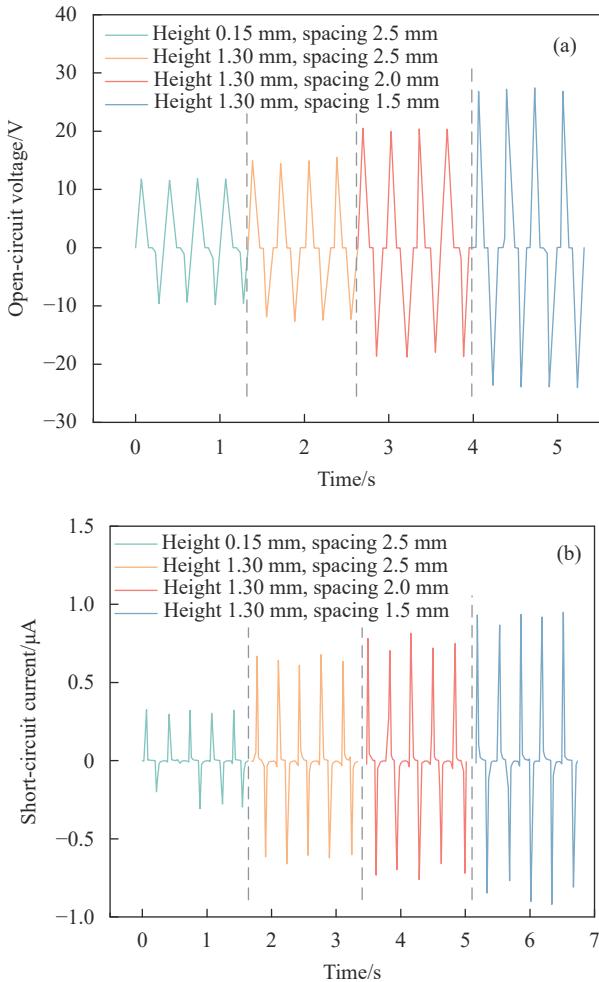


图 7 CNTs/PDMS 薄膜表面微结构尺寸对传感器输出电性能影响:
(a) 开路电压; (b) 短路电流

Fig. 7 Influence of surface microstructure size of CNTs/PDMS films on sensor electrical performance: (a) Open-circuit voltage;
(b) Short-circuit current

27.8 V, 短路电流峰值从 $0.62 \mu\text{A}$ 增大至 $1.34 \mu\text{A}$ 。主要原因是提高微结构的高度能增加与摩擦材料的接触面积, 增加介电层与摩擦材料之间的相互作用力, 从而提高传感器的输出电性能。

除了微结构的高度之外, 本文还对粗纤维间距的影响进行了探究。分别对间距为 2.5 mm、2.0 mm、1.5 mm 的微结构传感器进行了输出电测试, 结果如图 7 所示。可以看出, 随着纤维间距由 2.5 mm 减小至 1.5 mm, 开路电压峰值从 27.8 V 逐渐增加到 50.8 V, 而短路电流从 $1.34 \mu\text{A}$ 逐渐增大至 $1.85 \mu\text{A}$ 。微结构单元尺寸的缩小与数目数的增加导致在同等压力的情况下, 增加了介电层与金属电极之间有效接触面积, 提高了两者之间的相互作用力, 进而增强了传感器的输出电性能。微结构数目的增多可以使介电层与金属电极之间形

成更多的摩擦界面, 更多的电荷被转移和积累在电极表面, 从而增加了传感器的输出电流密度。

3.4 外部载荷对输出电性能的影响

本部分以高度为 1.3 mm、间距为 2.5 mm 的多层次微结构传感器作为测试对象, 在载荷分别为 2 N、6 N、10 N、14 N 的作用下, 研究外部载荷对其输出电性能的影响, 如图 8 所示。图 8(a) 为不同压力下开路电压, 当载荷为 2 N 时, 开路电压的峰值仅为 9.2 V, 随着外部载荷的增大, 峰值电压随之增大。当载荷为 6 N、10 N 时, 输出开路电压峰值增大至 17.8 V、23.6 V。当外部载荷进一步增加至 14 N 时, 输出开路电压增大至 26.8 V。图 8(b) 为不同外部载荷下的短路电流图, 当载荷为 2 N 时, 输出短路电流的峰值仅为 $0.38 \mu\text{A}$, 而当外部载荷增大至 14 N 时, 输出短路电流的峰值增加至 $1.34 \mu\text{A}$ 。从图中可以明显看出输出电性能随着外部载荷的增大均呈现先快速增加后缓慢增加的趋势, 这是由于 CNTs/PDMS 薄膜为弹性体, 随着载荷的增加, 介电层的表面微结构受挤压作用产生形变, 增大了有效摩擦面积。从图 1(c) 中载荷对接触面积的影响可以看出, 载荷较小时, 介电层接触面积的变化量较大, 当应力达到一定值后, 形变增加逐渐平缓。

本文研究的多层次微结构介电层使传感器的整体输出电性能提升了 3 倍。在受到的加载压力一致的情况下, 平整型传感器输出的开路电压峰值与短路电流峰值, 分别为 13 V 与 $0.44 \mu\text{A}$ 。而采用本文提出的多层次微结构, 开路电压峰值与短路电流峰值分别达到了 50.8 V 与 $1.85 \mu\text{A}$ 。

从图 8(c) 中可以看出, 多层次微结构传感器在 0~2 N 载荷力范围内, 表现出的压力线性响应最为灵敏, 灵敏度为 0.437 V/kPa , 在 2~14 N 载荷力范围内, 具有灵敏度为 0.129 V/kPa 的线性响应。该传感器对于电流的检测具有更宽、更稳定的线性段, 在 0~6 N 载荷力范围内, 表现出灵敏度为 $0.015 \mu\text{A/kPa}$ 的线性响应, 而在 6~8 N 载荷力范围内, 其灵敏度 $0.005 \mu\text{A/kPa}$ 。

3.5 循环耐久性实验

循环耐久性实验是检验传感器在实际应用中能否长期保持传感性能稳定的一项测试。本部分同样选择高度为 1.3 mm、间距 2.5 mm 的多层次微结构传感器, 施加载荷频率为 1~4 Hz, 大小为 14 N 外部载荷, 输出开路电压结果如图 9(a) 所示。

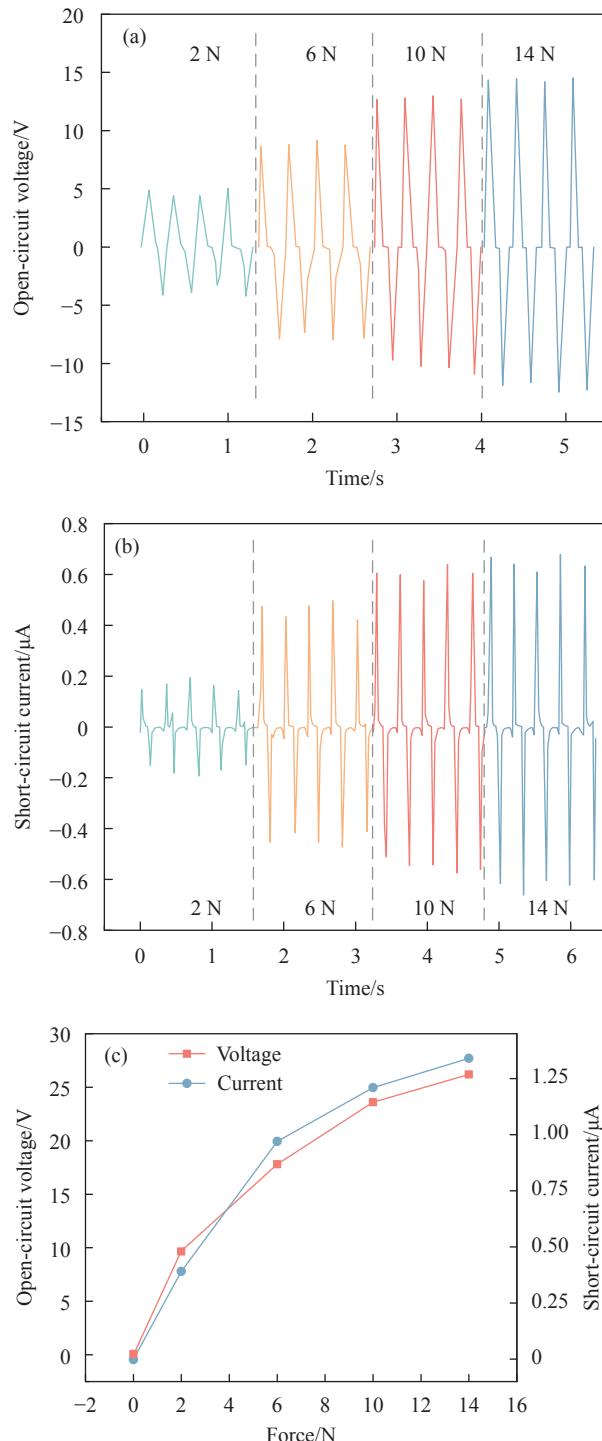


图 8 外部载荷对传感器输出电性能影响: (a) 开路电压; (b) 短路电流; (c) 灵敏度

Fig. 8 Influence of external load on sensor electric performance:
(a) Open-circuit voltage; (b) Short-circuit current; (c) Sensitivity

可以发现,不同压缩频率下的开路电压波形稳定,且峰值差异不大,说明多层次微结构传感器在不同施载频率下均能保持稳定的输出电压信号。进一步,对多层次微结构传感器进行了 20 000 次循

环实验,载荷频率固定为 3 Hz,载荷大小为 14 N,实验结果如图 9(b) 所示。可以看出,本文设计的多层次微结构传感器在循环工作 20 000 次,输出峰值开路电压始终在 26~28 V 之间变化,表明具有良好的稳定性,在实际穿戴式传感监测应用中具有很好的潜力。

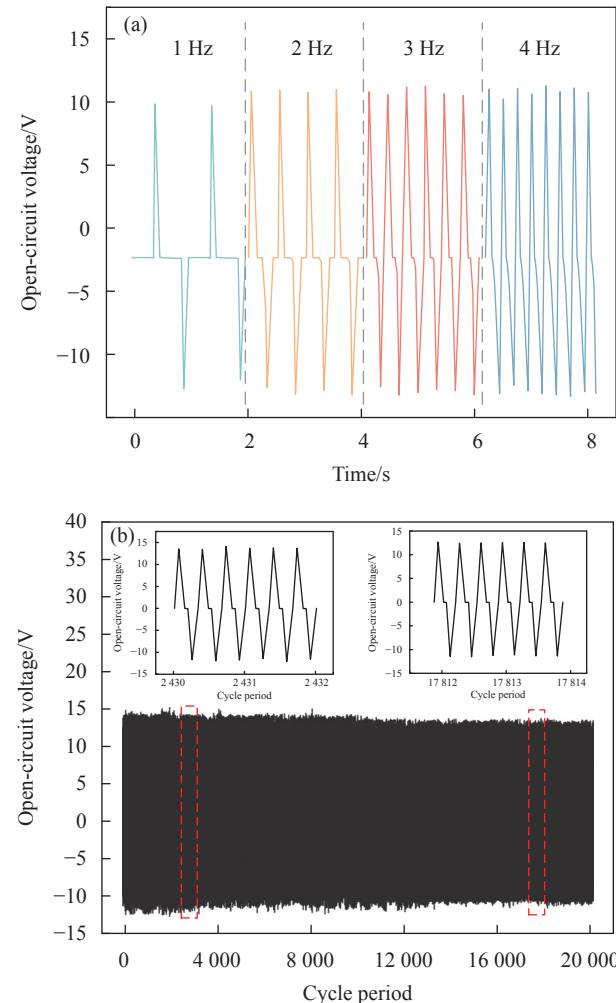


图 9 传感器循环耐久实验: (a) 载荷频率对传感器输出电性能的影响;
(b) 20 000 次循环下传感器的电压稳定性测试

Fig. 9 Sensor cycle durability experiment: (a) Influence of load frequency on sensor output electrical performance; (b) Voltage stability test of the sensor under 20 000 cycles

3.6 传感性能比较

通过对柔性传感器进行往复压力实验,分析了多尺度微结构、微结构参数、外部载荷对传感器输出电性能的影响,可以很清晰地发现,随着微结构的逐渐复杂化,加载压力的逐渐增大,输出电性能的峰值也逐渐增大。两者都将导致柔性传感器的介电层与电极之间的有效摩擦面积增大,使更多的电荷被转移和积累在电极表面,从而增

加了传感器的输出电性能。

与先前的研究相比，本文制备的多层次微结构 CNTs/PDMS 自供电柔性传感器的传感特性如表 1 所示。基于 TENG 的工作原理，加载压力对传感器的性能起着决定性的作用，对比其他文献研究的传感器在与本文研究相似工况下的输出电性能，可以看到本文设计的多层次微结构 CNTs/PDMS 自供电柔性传感器在传感性能上具有一定

的优势。此外，本文所制备的微结构薄膜具有较好的轻质性和韧性，有利于穿戴与便携式应用。与之前基于 TENG 的聚合物传感器的研究相比，本文研究的多层次微结构传感器在灵敏度、输出电性能及稳定性方面的表现都较良好。本文中采用近场直写与熔融沉积成型一体化工艺制备了多尺度 PCL 纤维支架，为低成本快速制备多层次微结构开辟了一条新途径。

表 1 多层次微结构 CNTs/PDMS 传感器与其他同类压力传感器的性能比较

Table 1 Performance comparison between hierarchical microstructured CNTs/PDMS sensors and other similar pressure sensors

Key material	Sensitivity	Open-circuit voltage/V	Short-circuit current/μA	Cycle	Ref.
CNT/PDMS	0.5 V/kPa	4.0	3.0	10 000	[28]
CNT/PDMS	0.122 V/kPa	31	—	10 000	[35]
CNT/PDMS	—	42	1.6	—	[36]
Polyacrylamide (PAAm)-LiCl	0.013 V/kPa	4.0	1.5	5 000	[37]
Fluorinated ethylene propylene (FEP)	0.04 V/kPa	15	—	10 000	[38]
PDMS	—	16.2	0.512	—	[30]
CNTs/PDMS	0.437 V/kPa, 0.015 μA/kPa	50.8	1.85	20 000	This work

4 足底步态监测

足底步态检测是一种常用的医疗检测手段，可以用于诊断足部疾病和评估步态异常。传统的足底步态检测方法不仅需要使用复杂的设备，还需具备专业的技能和操作经验。而本文设计的多层次微柱式 TENG 柔性压力传感器可以嵌入鞋垫中。当行走时，足垫受到力的作用，产生摩擦，从而激活 TENG 并产生电荷。通过测量电荷信号的变化，可以分析足底的受力情况和步态特征，进一步推动了足底步态检测的实现和推广。微柱式柔性鞋垫主要由正负摩擦面组成，其中包括 16 个传感单元，其排布如图 10(a) 所示。其中在负摩擦面上放置柔性 CNTs/PDMS 薄膜并贴敷电极，如图 10(b) 所示，正摩擦面则在对应处贴敷电极即可。本次试验中实验者穿戴该柔性鞋垫，借助多通道电压检测设备，记录行走、跑步、跳跃不同工况下的电压输出信号。

传感器的输出电性能主要由电极与介电层的摩擦面积所决定。这是由于电荷的分布是由摩擦表面上两种材料之间的相互作用所决定，因此增加摩擦表面的区域可以提高电荷的产生和积累效率，进而增加输出电压。仅增加介电层的表面积可以改善介电层对电荷运动的限制，但对电荷的产生和积累效率的提高作用较小，因而鞋垫传感

单元的大小对输出电压的影响较小。本次实验中传感单元大小存在差异，但对应的电极大小一致，确保电极与介电层的摩擦面积的一致性。采用大小不一的传感单元，是由于介电层存在一定的厚度，在满足鞋垫必要的传感单元数量时，尽可能减少传感单元间的间隙，提高舒适感。

图 10(c)~10(e) 为实验人员在行走过程中 3 个不同阶段所产生的峰值电压柱状图。第一阶段为触地期，如图 10(c) 所示，脚跟处的传感单元输出电压峰值明显高于脚尖处，其中区域 14 的输出值最高，达到了 27.08 V。在这个阶段中，脚跟开始着地，脚底部分承受身体质量，由于身体重心向前移动，使前脚掌对足垫施加一定的压力，从而使身体保持稳定。第二阶段为支撑期，从图 10(d) 中可以看出，前脚掌部分的输出电压值升高，而脚跟处的输出电压值减弱。在这个阶段中，身体重心向前继续移动，脚掌与地面完全接触，前脚掌与脚跟同时承受身体质量，并逐渐向前推动身体以维持前进。第三阶段为离地期，从图 10(e) 中可以看出，在这个阶段中，身体重心向前移动，由前脚掌承受身体质量。随着脚掌离地，足垫后端部分向上运动，此时脚跟与足垫之间的相互作用力较小。

为进一步探究不同状态下足底压力分布与步

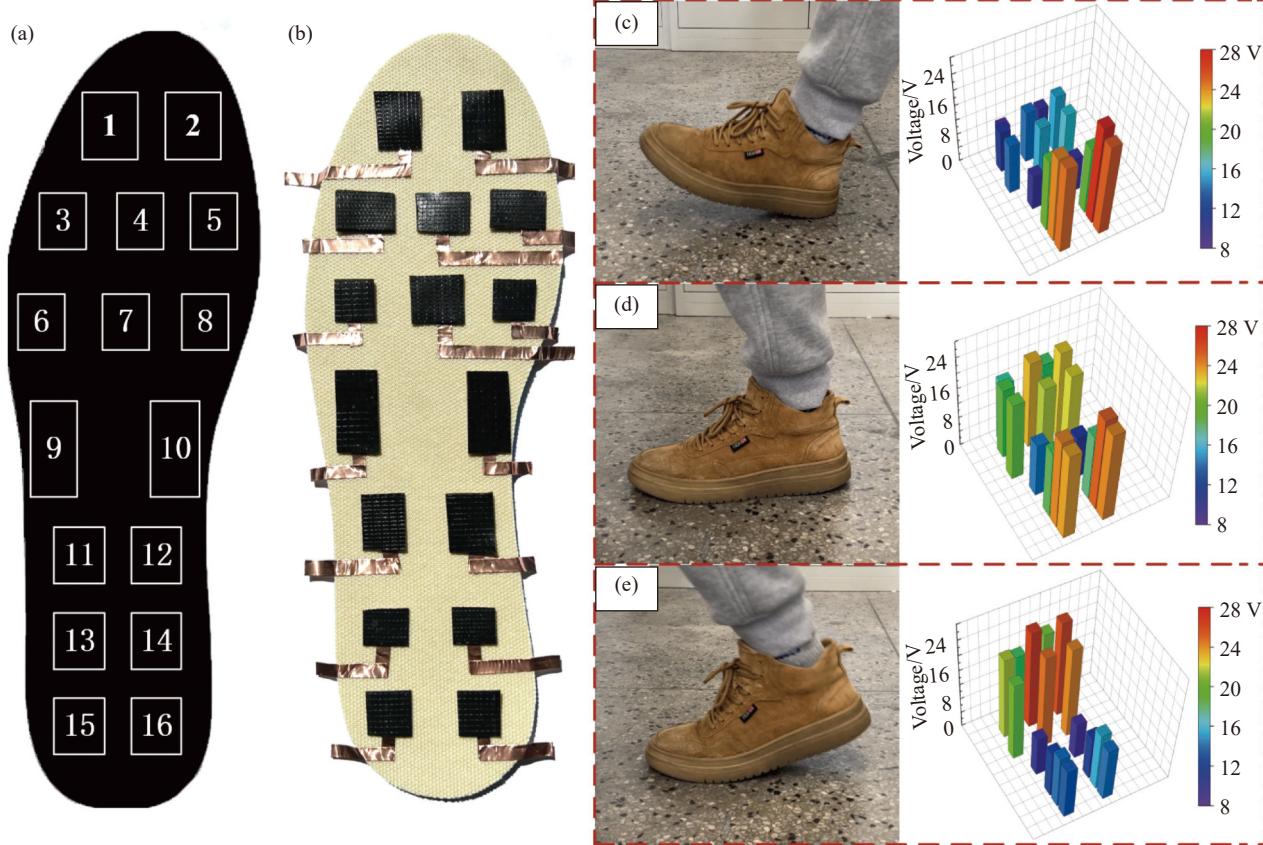


图 10 微结构传感单元的足底压力分布与步态检测: (a) 传感单元分布示意图; (b) 负摩擦面实物图; (c) 触地期; (d) 支撑期; (e) 离地期

Fig. 10 Plantar pressure distribution and gait detection of microstructured sensor unit: (a) Schematic diagram of sensor unit distribution; (b) Photo of negative friction surface; (c) Contact phase; (d) Support phase; (e) Swing phase

态检测情况, 实验者依次进行步行、跑步、跳跃3种运动状态。从图10(c)~10(e)的电压柱状分布图中可以观察到, 区域5、10、14分别是前脚掌、脚心、后脚跟处具有代表性的区域, 因此将这3个区域选为分析对象。图11为不同运动状态下微结构传感单元的压力分布与输出电压, 可以发现, 区域10受到的压力始终最小, 这是由于足形存在脚心内陷的现象。在行走或跳跃状态下, 区域5产生的电压均要比区域14要低, 而从图11(b)看出, 在奔跑状态下出现相反的现象, 这与实验者采用前掌着地式跑步方法有关, 这种方式前脚掌受力较大, 并主要承担支撑身体的作用。这种方式可以减少跑步时的冲击力, 减轻对关节和骨骼的压力, 同时也可以提高跑步效率, 使跑步更加轻松和自然^[39]。相比之下, 后脚跟着地容易导致跑步时的冲击力过大, 增加了受伤的风险。通过实验证明了本文设计的多层次微结构柔性鞋垫能够有效的观察人足的受力情况, 进行步态检测, 为推动了足底步态检测的实现和推广提供技术支撑。

5 结论

本文提出了一种基于微纳米纤维的多层次微结构柔性压力传感器的设计与制备方法, 并对其传感进行了研究, 主要结论如下:

(1) 采用近场直写与熔融沉积成型一体化工艺制备了多尺度纤维支架, 再通过倒模牺牲法制备出具有多层次微结构的柔性介电层, 并基于摩擦纳米发电机的原理, 设计具有多层次微结构的压力传感器;

(2) 探究了微结构及其设计参数、施加载荷等因素对传感器性能的影响。结果表明, 微结构的尺度与尺寸对输出电信号有显著影响; 输出电信号能较好地反映施加载荷的大小; 循环耐久性实验结果表明制备的传感器具有良好的稳定性;

(3) 设计制造了基于多层次微结构柔性传感器的鞋垫并进行测试, 在步行、奔跑、跳跃3种不同运动状态下对实验者的足底压力分布和步态进行观察分析, 均能准确地进行监测, 为足底步态检测提供了可靠的技术支持。

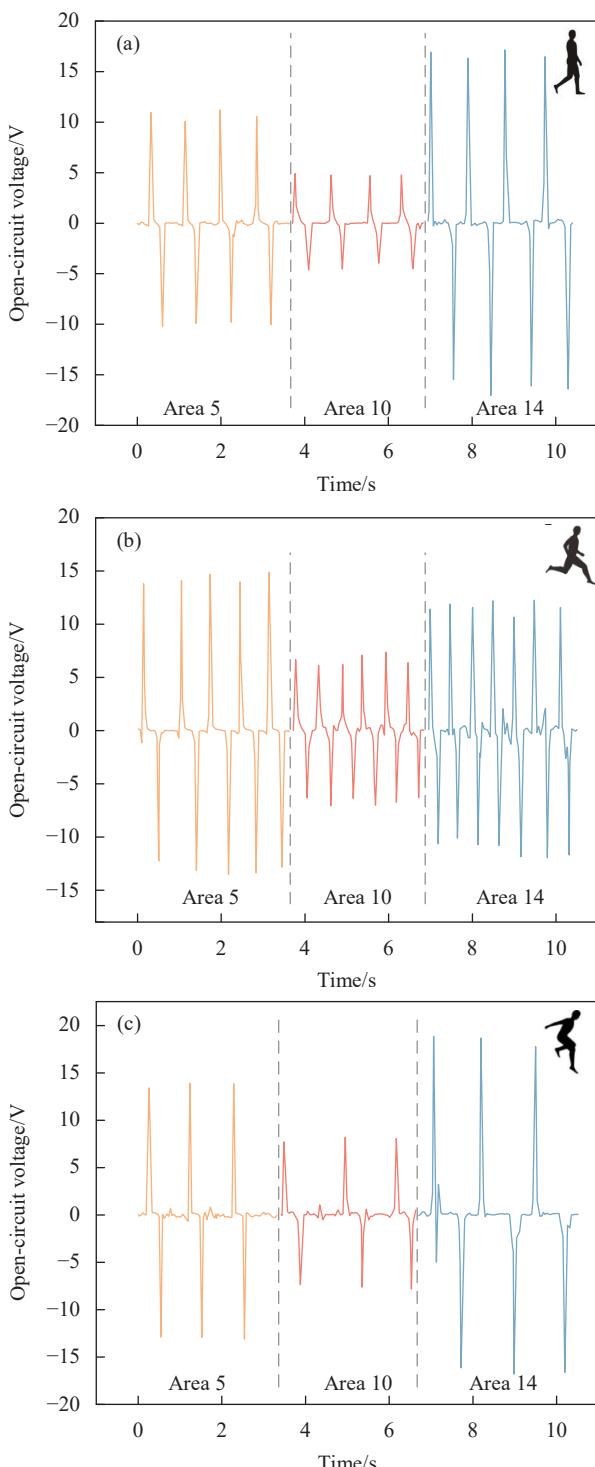


图 11 不同运动状态下微结构传感单元的压力分布与输出电压: (a) 行走时输出电压信号; (b) 奔跑时输出电压信号; (c) 跳跃时输出电压信号

Fig. 11 Pressure distribution and output voltage of microstructured sensor unit under different motion states: (a) Output voltage signal during walking; (b) Output voltage signal during running; (c) Output voltage signal during jumping

参考文献:

- [1] TERADA T, TOOURA M, SATO T, et al. Functional fabric pattern-examining the case of pressure detection and localization[J]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2019, 66(10): 8224-8234.
- [2] TESSAROLO M, GUALANDI I, FRABONI B. Recent progress in wearable fully textile chemical sensors[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(8): 1-7.
- [3] PAN M, YUAN C G, ANPALAGAN H, et al. Soft controllable carbon fibre-based piezoresistive self-sensing actuators[J]. *Actuators*, 2020, 9(3): 79.
- [4] WANG H Y, LIU Z F, DING J N, et al. Downsized sheath-core conducting fibers for weavable superelastic wires, bio-sensors, supercapacitors, and strain sensors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(25): 4998-5007.
- [5] PANG Y, TIAN H, TAO L Q, 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.
- [6] HAMMOCK M L, CHORTOS A, TEE B C K, et al. The evolution of electronic skin (e-skin): A brief history, design considerations, and recent progress[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(42): 5997-6038.
- [7] 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.
- [8] JIN Fan, LYU 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).
- [9] BAUER S, BAUER-GOGONEA S, GRAZ I, et al. A soft future: From robots and sensor skin to energy harvesters[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(1): 149-162.
- [10] WANG S H, NIU S M, YANG J, et al. Quantitative measurements of vibration amplitude using a contact-mode free-standing triboelectric nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12004-12013.
- [11] ZHENG Q, SHI B J, FAN F R, et al. In vivo powering of pacemaker by breathing-driven implanted triboelectric nanogenerator[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(33): 5851-5856.
- [12] PARK J, LEE Y, HONG J, et al. Giant tunneling piezo-resistance of composite elastomers with interlocked micro-dome arrays for ultrasensitive and multimodal electronic skins[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4689-4697.
- [13] ZANG Y P, ZHANG F J, DI C A, et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications[J]. *Materials Horizons*, 2015, 2(2): 140-156.
- [14] TRESSLER J F, ALKOY S, NEWNHAM R E. Piezoelectric sensors and sensor materials[J]. *Journal of Electroceramics*, 1998, 2(4): 257-272.
- [15] HA M, PARK J, LEE Y, et al. Triboelectric generators and sensors for self-powered wearable electronics[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 3421-3427.
- [16] LIN Z H, XIE Y N, YANG Y, et al. Enhanced triboelectric

- nanogenerators and triboelectric nanosensor using chemically modified TiO₂ nanomaterials[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4554-4560.
- [16] XIA X N, LIU G L, GUO H Y, et al. Honeycomb-like three electrodes based triboelectric generator for harvesting energy in full space and as a self-powered vibration alertor[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 766-775.
- [17] WANG C F, PAN C F, WANG Z L. Electronic skin for closed-loop systems[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(11): 12287-12293.
- [18] WANG S H, XIE Y N, NIU S M, et al. Freestanding triboelectric-layer-based nanogenerators for harvesting energy from a moving object or human motion in contact and non-contact modes[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2818-2824.
- [19] FAN F R, TIAN Z Q, WANG Z L. Flexible triboelectric generator[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 328-334.
- [20] MENG X S, ZHU G A, WANG Z L. Robust thin-film generator based on segmented contact-electrification for harvesting wind energy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8011-8016.
- [21] ZHU G A, SU Y J, BAI P, et al. Harvesting water wave energy by asymmetric screening of electrostatic charges on a nanostructured hydrophobic thin-film surface[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6031-6037.
- [22] HU Y F, YANG J, JING Q S, et al. Triboelectric nanogenerator built on suspended 3D spiral structure as vibration and positioning sensor and wave energy harvester[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 10424-10432.
- [23] YANG J, CHEN J, LIU Y, et al. Triboelectrification-based organic film nanogenerator for acoustic energy harvesting and self-powered active acoustic sensing[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2649-2657.
- [24] YANG W Q, CHEN J, ZHU G A, et al. Harvesting energy from the natural vibration of human walking[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11317-11324.
- [25] PARK J H, WU C, SUNG S, et al. Ingenious use of natural triboelectrification on the human body for versatile applications in walking energy harvesting and body action monitoring[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 872-878.
- [26] ZHAO L M, ZHENG Q, OUYANG H, et al. A size-unlimited surface microstructure modification method for achieving high performance triboelectric nanogenerator[J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 172-178.
- [27] 刘荆堰, 陈子航, 姜啟恒, 等. PVDF/SBS柔性复合纤维薄膜压电-摩擦电纳米发电机[J]. 复合材料学报, 2023, 40(7): 4022-4029.
- LIU Jingyan, CHEN Zihang, JIANG Qiheng, et al. Piezoelectric/triboelectric nanogenerator based on PVDF/SBS flexible composite fiber film[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(7): 4022-4029(in Chinese).
- [28] RASEL M S, MAHARJAN P, SALAUDDIN M, et al. An impedance tunable and highly efficient triboelectric nanogenerator for large-scale, ultra-sensitive pressure sensing applications[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 603-613.
- [29] ZHANG X S, HAN M D, WANG R X, et al. Frequency-multiplication high-output triboelectric nanogenerator for sustainably powering biomedical microsystems[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1168-1172.
- [30] UDDIN A S M I, CHUNG G S. A self-powered active hydrogen sensor based on a high-performance triboelectric nanogenerator using a wrinkle-micropatterned PDMS film[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(67): 63030-63036.
- [31] FAN F R, LIN L, ZHU G, et al. Transparent triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors based on micropatterned plastic films[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3109-3114.
- [32] DAGDEVIREN C, LI Z, WANG Z L. Energy harvesting from the animal-human body for self-powered electronics[J]. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2017, 19: 85-108.
- [33] NIU S M, WANG S H, LIN L, et al. Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source[J]. *Energy and Environmental Science*, 2013, 6(12): 3576-3583.
- [34] CHEN J E, GUO H Y, HE X M, et al. Enhancing performance of triboelectric nanogenerator by filling high dielectric nanoparticles into sponge PDMS film[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(1): 736-744.
- [35] 肖渊, 刘进超, 吕晓来, 等. CNT/PDMS介电层微结构成型及摩擦纳米发电机制备[J]. 机械工程学报, 2021, 57(15): 177-185.
- XIAO Yuan, LIU Jinchao, LYU Xiaolai, et al. Preparation of triboelectric nanogenerators with CNT-containing and micro-structure PDMS composite films[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2021, 57(15): 177-185(in Chinese).
- [36] VAFAIEE M, EJEHI F, MOHAMMADPOUR R. CNT-PDMS foams as self-powered humidity sensors based on triboelectric nanogenerators driven by finger tapping[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 370.
- [37] HAN X, JIANG D J, QU X C, et al. A stretchable, self-healable triboelectric nanogenerator as electronic skin for energy harvesting and tactile sensing[J]. *Science Advances*, 2021, 14(7): 1689.
- [38] BAI P, ZHU G, JING Q S, et al. Membrane-based self-powered triboelectric sensors for pressure change detection and its uses in security surveillance and healthcare monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(37): 5807-5813.
- [39] LIEBERMAN D E, VENKADESAN M, WERBEL W A, et al. Foot strike patterns and collision forces in habitually barefoot versus shod runners[J]. *Nature*, 2010, 463(7280): 531-535.