

基于炭黑-钛酸钡/聚氨酯的柔性电容式压力传感器

陈续峰 张宇 秦亚飞 王梦妍 隋志源

Flexible capacitive pressure sensor based on carbon black-barium titanate/polyurethane

CHEN Xufeng, ZHANG Yu, QIN Yafei, WANG Mengyan, SUI Zhiyuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240205.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

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>

超声强制浸润法制备碳纳米纸/聚合物导热复合材料

Preparation of carbon nanopapers/polymer thermal conductive composite by ultrasonic forced infiltration

复合材料学报. 2020, 37(8): 1841–1849 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200214.001>

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>

基于相移光纤光栅传感器的碳纤维增强树脂复合材料基体裂纹超声探伤

Ultrasonic damage detection of matrix cracks in carbon fiber reinforced polymer composites using phase-shifted fiber Bragg grating sensor

复合材料学报. 2020, 37(1): 113–120 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190403.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

基于炭黑-钛酸钡/聚氨酯的柔性电容式压力传感器



分享本文

陈续峰, 张宇*, 秦亚飞, 王梦妍, 隋志源

(昆明理工大学 机电工程学院, 昆明 650500)

摘要: 随着智能可穿戴柔性电子技术在生物医疗、电子皮肤、人机交互等领域的快速发展和应用, 兼具高灵敏度和宽检测范围的柔性压力传感器的研究需求被提上日程。本文采用聚氨酯海绵 (PU) 作为基底, 通过超声浸渍涂覆的方法将炭黑-钛酸钡 (CB-BTO) 复合材料结合在聚氨酯海绵上, 制备出了 CB-BTO/PU 海绵柔性电容式压力传感器。经测试, 传感器兼具了高灵敏度 ($\sim 0.7911 \text{ kPa}^{-1}$) 和宽的检测范围 (0~300 kPa) 等特性。同时, 对传感器的响应时间、最低检测限及稳定性等进行研究。此外, 还对传感器进行了 4 个不同压力量程范围的应用测试, 验证了传感器在高灵敏度和宽检测范围的应用潜力, 为低成本、大规模制备高性能柔性传感器提供了新的可能性方案。

关键词: 柔性; 电容式压力传感器; 模板组装机; 高灵敏度; 宽检测范围

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)11-6055-10

Flexible capacitive pressure sensor based on carbon black-barium titanate/polyurethane

CHEN Xufeng, ZHANG Yu*, QIN Yafei, WANG Mengyan, SUI Zhiyuan

(Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650500, China)

Abstract: With the rapid development and application of smart wearable flexible electronic technology in biomedicine, electronic skin, human-computer interaction and other fields, the research demand of flexible pressure sensors with high sensitivity and wide detection range has been put on the agenda. In this paper, a carbon black-barium titanate (CB-BTO)/PU flexible capacitive pressure sensor was prepared by using the polyurethane sponge (PU) as the base and combining CB-BTO/BTO composite material on the polyurethane sponge by ultrasonic dipping coating. After testing, the sensor combines high sensitivity ($\sim 0.7911 \text{ kPa}^{-1}$) and wide detection range (0-300 kPa). At the same time, the response time, the minimum detection limit and the stability of the sensor are studied. In addition, the sensor has been tested in four different pressure ranges, which verifies the potential of the sensor in high sensitivity and wide detection range, and provides a new possibility for low-cost and large-scale fabrication of high-performance flexible sensors.

Keywords: flexibility; capacitive pressure sensor; template assembly method; high sensitivity; wide detection range

近年来, 柔性压力传感器凭借其轻量、柔韧、生物相容等特点在生物医疗^[1]、电子皮肤^[2]、人机交互^[3]、柔性机器人^[4]等领域具有广泛的应用前

景。根据传感原理, 柔性压力传感器主要分为电阻式^[5]、电容式^[6]、压电式^[7]、摩擦电式^[8]4种。而柔性电容式压力传感器因其结构简单、信号稳定,

收稿日期: 2023-12-08; 修回日期: 2024-01-13; 录用日期: 2024-01-26; 网络首发时间: 2024-02-08 16:15:56

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240205.005>

基金项目: 国家自然科学基金 (52165066); 云南省基础研究面上项目 (202101AT070106)

National Natural Science Foundation of China (52165066); Basic Research Project of Yunnan Province (202101AT070106)

通信作者: 张宇, 硕士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为数字化设计与制造 E-mail: 498380267@qq.com

引用格式: 陈续峰, 张宇, 秦亚飞, 等. 基于炭黑-钛酸钡/聚氨酯的柔性电容式压力传感器 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(11): 6055-6064.

CHEN Xufeng, ZHANG Yu, QIN Yafei, et al. Flexible capacitive pressure sensor based on carbon black-barium titanate/polyurethane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(11): 6055-6064(in Chinese).

且能与静态力测量兼容及低功耗优点,得到了研究人员的广泛关注^[9]。但在电容式柔性压力传感器的性能优化研究中存在一个共性问题,即高灵敏度与宽检测范围之间的制约,如何解决两者之间的矛盾仍是亟需解决的瓶颈问题。

目前,研究人员在介电层结构方面主要通过设计介电层的表面微结构或介电层体相多孔结构,来提高柔性电容压力传感器的灵敏度和检测范围。一般,在介电层表面设计金字塔形^[10]、半球形^[11]、荷叶表面乳突^[12]等微纳结构。但制作这些微纳结构一般需要光刻^[13]、3D打印^[14]和仿生模板复刻^[15]等技术,存在工艺复杂、成本高、耗时长等缺陷。并且由于表面微纳结构在压力作用下的变形易快速达到饱和状态,只能提高一部分检测量程。而介电层的体相多孔结构,由于本身就存在孔隙,在压力作用下先后发生孔隙减小、孔壁接触和孔壁进一步挤压过程,延缓了形变达到饱和状态的过程,从而提高了检测量程。因此相较于表面微纳结构,多孔结构在传感器的设计中存在显著优势。而在介电层材料方面,研究人员主要提出在介电层中添加高介电常数、低介电损耗填料的方法,以形成复合介电层,提高介电层的有效介电常数,从而提高灵敏度和检测范围。通常,可以分为导电填料(炭黑(CB)^[16]、碳纳米管(CNTs)^[17]、石墨烯(GO)^[18]等),压电填料(聚偏氟乙烯(PVDF)^[19]、钛酸钡(BTO)^[20]等)和磁性填料(金属镍(Ni)^[21]等)。

本文针对高灵敏度、宽检测范围和制作成本不能兼顾的问题,利用模板组装法制备出了一种多孔结构的电容式柔性压力传感器。首先,在基底材料上选择了具有价格低廉、质量轻、弹性好、孔隙率高、比表面积大等特点的聚氨酯(PU)海绵。其次,在填料的选择上,分别选择了导电填料炭黑(Carbon black, CB)和压电填料钛酸钡(BaTiO_3 , BTO),由于CB不仅具有良好的附着能力,还可以改善压力下介电常数的变化,从而提高传感器的性能^[22]。而选择BTO,则是因其具有高介电常数和低介电损耗特性。两者都可以利用范德华力和静电引力附着在PU骨架上。最后,利用PU海绵现有的多孔结构作为模板,采用超声浸渍涂覆的方法将CB和BTO附着在海绵骨架上,从而制备出高的有效介电常数及低介电损耗的CB-BTO/PU海绵体。并以此为介电层组装成电容式柔性压力

传感器。同时,还对该压力传感器进行了性能测试和应用范围的研究,解决了在大量程范围压力信号检测中测量量程与灵敏度之间的矛盾。

1 实验材料及方法

1.1 CB-BTO/PU 海绵柔性电容式压力传感器的制备

前处理:将聚氨酯海绵(PU,大城好五金店,优质高密度)剪切成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的立方体,用无水乙醇(Ethanol absolute,太仑新太酒精)与去离子水(浙江南岱实业)交替清洗2次,每次10 min,以除去PU海绵表面的杂质,并在恒温培养箱中干燥1 h,以待后用。

CB-BTO/PU 海绵柔性电容式压力传感器的制备过程:将炭黑(CB,美国CABOT,粉末,~15 nm)与钛酸钡(BTO,麦克林,99.9%metals basis,粉末,~100 nm)按照质量比为2.5:100、5:100、7.5:100、10:100分别加入一定量无水乙醇中,用磁力搅拌器(ZNCL-BS,山东元创仪器)进行搅拌,30 min后搅拌停止,分别往各悬浮液中加入前处理后的PU海绵,随后在超声波细胞破碎仪(LC-JY98-IIIDN,上海力辰邦西仪器科技)中进行超声分散,超声过程中产生的局部高温和超声波,其一可大幅度地减弱CB和BTO纳米颗粒之间的作用力,防止纳米颗粒团聚;其二是让悬浮液中的纳米颗粒不断地无规则运动,均匀地分散在PU海绵内部。超声1 h后,将附着有CB与BTO的PU海绵放入 80°C 的恒温培养箱(XMTA-600,余姚市科洋仪表)中干燥1 h,随后将干燥完成的PU海绵进行机械压缩20 min,以达到海绵的老化处理和将附着不牢的纳米颗粒去除,当压缩过程中海绵不再脱落纳米颗粒和用纸擦拭海绵表面不再出现灰色污渍时,证明得到结构稳定的CB-BTO/PU海绵三维复合材料。最后在CB-BTO/PU海绵三维复合材料的两端贴附铜箔电极,并用聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate, PET)薄膜封装得到CB-BTO/PU海绵柔性电容式压力传感器。具体制备流程如图1所示。

1.2 表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM,日立SU8020)对CB-BTO/PU复合材料的形貌进行表征。用能谱分析仪(EDS,美国edax)探究CB-BTO/PU复合材料中的碳(C)、钛(Ti)和钡(Ba)元素的分布。将CB-BTO/PU海绵固定在样品台上,然后放入真空镀膜仪内喷金,喷金结束后将样品置于SEM扫描电

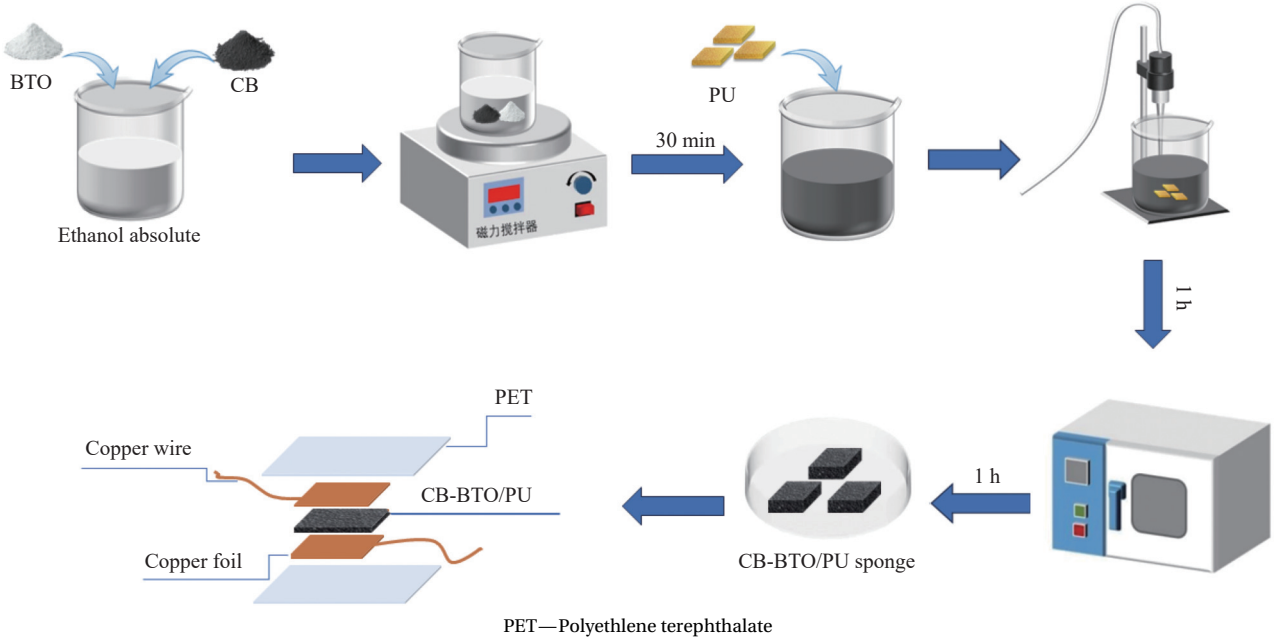


图1 炭黑 (CB)-钛酸钡 (BTO)/聚氨酯 (PU) 海绵电容式压力传感器制备流程图

镜下，观察海绵断面形貌。电子加速电压为 5.0 kV，工作距离为 13.6 mm，上下探头同时成像；然后用扫描电镜上配置的 EDS 对海绵上的元素成分和含量进行观察分析。

压力传感器的传感性能测试主要通过万能试验机 (ZQ-950B，东莞市智取精密仪器)、LCR 测试仪 (TH2830，上海双旭电子) 等完成。将传感器放置到万能试验机的下端压头平台上，通过控制上端压头的位移，以 10 mm/min 的恒定速度将 0~300 kPa 压力施加于传感器表面上；将传感器电极板引出的导线连接 LCR 测试仪 (工作电压 1 V)，使用远端接口模式连接到 PC，实时测量传感器的电容信号。

2 结果与讨论

2.1 CB-BTO/PU 海绵传感器的表征与分析

图 2(a) 为 PU 海绵浸渍前后实物图，浸渍前 PU 海绵骨架清晰，孔隙分布均匀；浸渍后 PU 海绵由淡黄色转为黑灰色，这是 CB 与 BTO 有效沉积的结果。将制备的 CB-BTO/PU 海绵完全压缩，当撤去外力之后，仍能恢复到初始状态，展现了该材料具有很好的柔韧性和弹性，如图 2(b)、图 2(c) 所示。图 2(d)~图 2(f) 为 CB-BTO/PU 海绵骨架的断面 SEM 图像。可以看出，PU 海绵骨架结构明显，孔隙清晰，且随着图像的放大，能看到 CB 与 BTO(呈颗粒状，少量团聚) 均匀地附着在 PU

海绵骨架上。从 EDS 能谱分析表明，Ba (图 2(g))、Ti (图 2(h))、C (图 2(i)) 3 种元素在 PU 海绵均匀分布，再一次验证了 CB 与 BTO 在 PU 海绵骨架上分布均匀。

2.2 CB-BTO/PU 海绵传感器的传感机制与性能分析

CB-BTO/PU 海绵压力传感器可视为平行板电容器^[23]，在外界压力作用下，平行板电容器的两极板之间的相对距离和介电层的相对介电常数都发生了改变，从而引起了电容的变化。传感器的电容的计算公式为

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$
 (1)

其中：C 是电容器的电容； ϵ_0 是真空介电常数； ϵ_r 是介电层的相对介电常数；A 是上下电极板的有效重叠表面积；d 是上下两电极之间的距离。

CB-BTO/PU 海绵压力传感器的传感机制为：在没有外界压力作用的初始状态下，PU 海绵骨架表面附着 CB 和 BTO，空气充满了骨架空隙，介电层具有较低的相对介电常数 ϵ_r 。而当受到外界压力作用以后，介电层被压缩，上下两电极之间的距离 d 减小，并且 PU 海绵微孔开始闭合，介电层中的空气被排出， ϵ_r 增加，导致电容 C 随着压力的增加而不断增大。

对于 CB-BTO/PU 海绵介电层来说，可以根据一般的 Lichtenecker 混合规则^[24]，求出有效的相

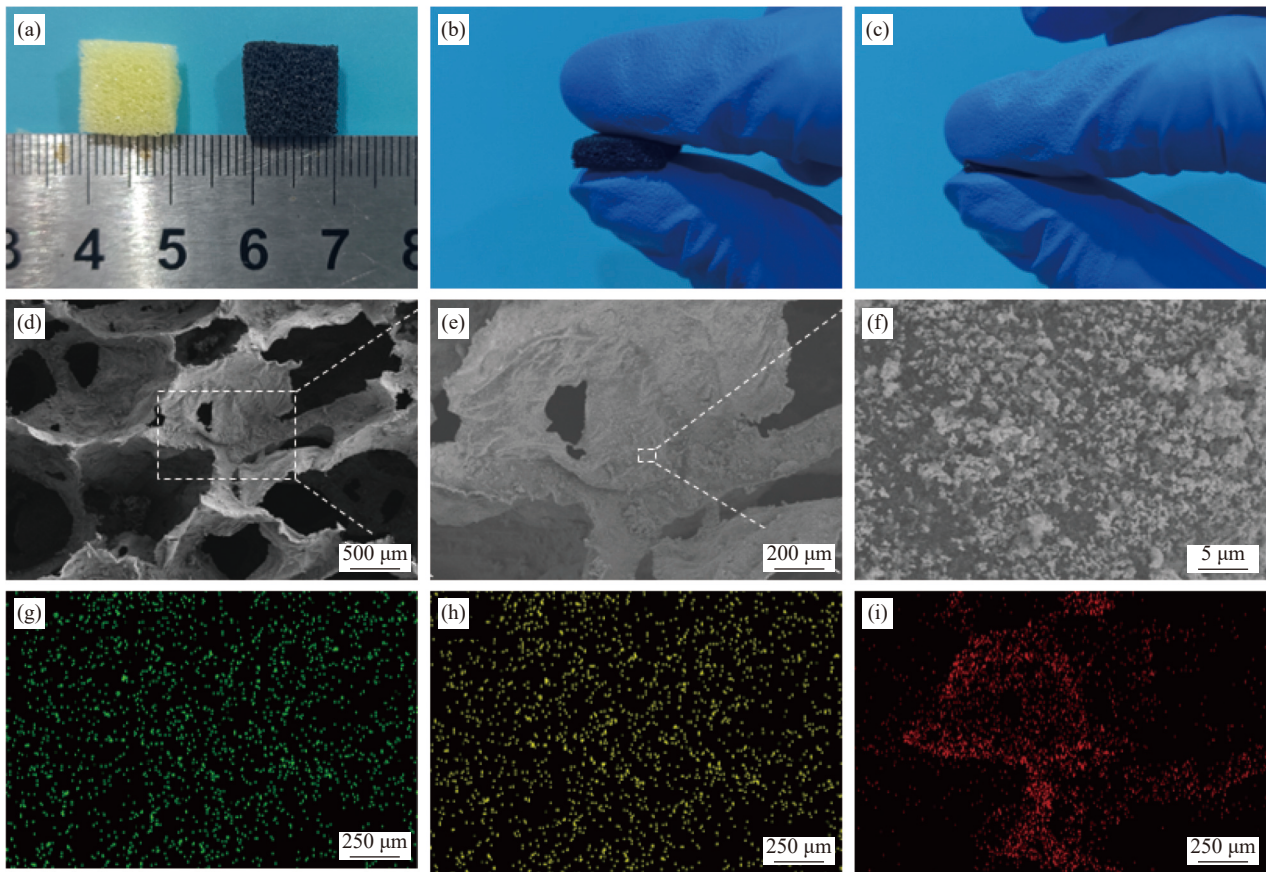


图2 CB-BTO/PU 海绵的形貌与结构表征: (a) 浸渍前后 PU 海绵实物图; ((b), (c)) PU 海绵压缩的初始状态和压缩状态图; ((d)-(f)) PU 海绵断面 SEM 图像; ((g)-(i)) Ba 元素、Ti 元素、C 元素的 EDS 分布图

Fig. 2 Morphology and structure characterization of CB-BTO/PU sponge: (a) Physical diagram of PU sponge before and after impregnation; ((b), (c)) Initial compression state and compression state diagrams of PU sponge respectively; ((d)-(f)) SEM images of PU sponge sections; ((g)-(i)) EDS distribution diagrams of Ba element, Ti element and C element respectively

对介电常数。有效相对介电常数的计算公式为

$$\ln \varepsilon_r = V_{\text{air}} \ln \varepsilon_{\text{air}} + V_{\text{CB}} \ln \varepsilon_{\text{CB}} + V_{\text{BTO}} \ln \varepsilon_{\text{BTO}} + V_{\text{PU}} \ln \varepsilon_{\text{PU}} \tag{2}$$

其中： V_{air} 、 V_{CB} 、 V_{BTO} 与 V_{PU} 分别为复合材料中空气、炭黑、钛酸钡与聚氨酯海绵所占的体积比； ε_{air} 、 ε_{CB} 、 ε_{BTO} 与 ε_{PU} 分别为空气、炭黑、钛酸钡与聚氨酯海绵的介电常数。

由上式可知，当介电层受力被压缩时，空气被逐渐排出，其他三相所占的体积比逐渐增大，介电层的相对介电常数也逐渐增大，因此电容传感器的电容才能逐渐增大。

通过制备CB与BTO不同质量比的CB-BTO/PU海绵传感器，进行传感性能测试分析，从而对传感器进行工艺参数优化。

不同配比的传感器性能也不尽相同，而质量比为 $m_{\text{CB}} : m_{\text{BTO}} = 5 : 100$ 的CB-BTO/PU海绵传感性能是最好的，如图3所示。从图上可知，随着

CB的含量增大，传感器的灵敏度逐渐增大然后逐渐减小并趋于一致。笔者认为，一方面，CB表面具有大量的羟基、羰基、酸基和吸附水分子等官能团^[25]，而PU海绵中除了氨基甲酸酯官能团外，还可含有醚、酯、脲、缩二脲、脲基甲酸酯等基团^[26]。这些官能团可以使CB和BTO附着在PU海绵上，并且随着CB的含量增加，附着在PU海绵上的CB与BTO也越来越多，而CB作为导电填料既可以强化BTO在PU海绵上的附着能力，还能在PU海绵上形成零星微电容，提高复合材料的介电常数，进而提高器件性能。但当CB含量超过某阈值后，虽然能让更多的BTO附着在PU海绵上，但CB附着在PU海绵上的含量也会逐渐增大，随着外界压力的作用下，CB之间相互接近逐渐形成渗流和遂穿，从而形成部分导电通路降低电容，这与田玉玉等^[22]分析的导电填料在介电层中的作用结果一致。另一方面，PU海绵的空隙是

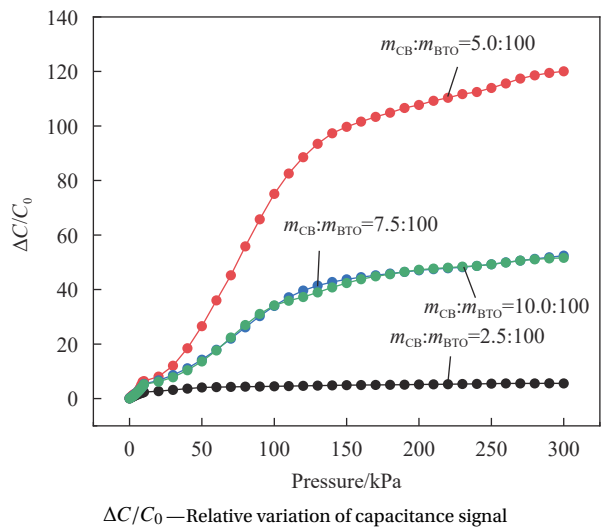


图3 不同炭黑与钛酸钡质量比($m_{CB}:m_{BTO}$)下的CB-BTO/PU海绵压力传感器电容变化率-压力变化曲线

Fig. 3 Capacitance change rate-pressure change curves of CB-BTO/PU sponge pressure sensor with different mass ratio of carbon black to barium titanate ($m_{CB}:m_{BTO}$)

有限的,而随着填料的增加,附着在PU海绵上的填料逐渐变缓,并趋于一致。上述原因解释了为什么会出现随着CB含量的增加,传感器的灵敏度会先增加后减小并趋于一致的结果。

灵敏度是评价压力传感器对压力变化敏感程度的重要性能指标,电容式压力传感器的灵敏度公式为

$$S = \frac{(C - C_0)/C_0}{\Delta P} = \frac{\Delta C/C_0}{\Delta P} \tag{3}$$

其中: ΔC 是施加压力后的电容变化量; C_0 是不施加压力时的初始电容值; ΔP 是压力变化量; $\Delta C/C_0$ 为电容信号的相对变化量; C 是压缩过程中传感器的实时电容。

通过上述不同配比的介电层组装的传感器的压力-电容响应曲线,可以看出,CB与BTO质量比为5:100的海绵介电层的传感器灵敏度是最高。从图4可以看出,CB-BTO/PU海绵压力传感器在较小的压力范围内(0~10 kPa)的灵敏度平均为0.6311 kPa⁻¹,而随着压力的不断增加,在10~140 kPa范围内传感器的平均灵敏度有所增加,达到了0.7911 kPa⁻¹。在这两个压力范围内灵敏度快速增加的原因是,越来越大的压力,使介电层不断压缩,两电极板的相对距离逐渐变小,而海绵介电层中的空气也逐渐排出,使介电层的相对介电常数迅速变大,这两方面都能增大电容的变化量,因此灵敏度在这两个压力范围内快速提升。

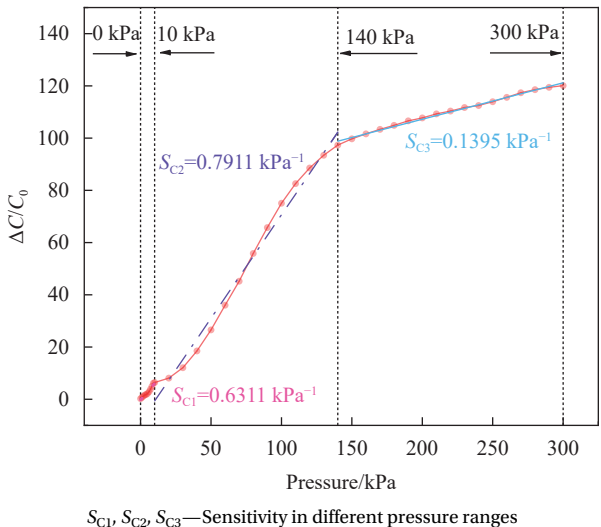


图4 炭黑与钛酸钡质量比为5:100下的CB-BTO/PU海绵压力传感器的灵敏度曲线

Fig. 4 Sensitivity curves of CB-BTO/PU sponge pressure sensor at 5:100 mass ratio of carbon black to barium titanate

在较大的压力范围内(140~300 kPa)的平均灵敏度为0.1395 kPa⁻¹,相较于前两个压力范围的灵敏度,较大的压力范围内(140~300 kPa)的灵敏度有所降低,但也达到了0.1395 kPa⁻¹,这是由于随着压力的增大,介电层的变化趋于饱和,灵敏度也随之下降。

线性度值越小,表明拟合的曲线与实测的曲线之间的偏差越小^[27]。如图4所示,对压力传感器进行了线性度分析,结果表明,在0~10 kPa、10~140 kPa、140~300 kPa这3个压力范围内的线性度分别为5.3%、1.4%、0.8%。该结果也从侧面证明了传感器在3个压力范围的灵敏度拟合更加可靠和准确。

综上所述,从灵敏度与线性度可以得出,CB-BTO/PU海绵压力传感器在宽的压力范围内能保持高的灵敏度,具备良好的传感性能。

此外,与近年来相关领域文献中报道的柔性电容式压力传感器性能比较如表1所示^[26,28-30]。

对于传感器性能而言,传感器的响应时间/恢复时间、最小压力检测极限、稳定性和耐久性等性能指标也是评估传感器的重要参数。如图5(a)所示,通过在传感器加/卸载100 g砝码测量传感器的响应与恢复时间。结果表明,响应时间与恢复时间分别为0.375 s、0.125 s,响应时间略长是由于PU海绵被快速压缩形变后在短时间内仍然会持续形变才能到达最终的稳定状态,而当卸载

表 1 CB-BTO/PU 传感器与文献报道性能比较

Table 1 Performance comparison between CB-BTO/PU sensor and literature report

Materials	Sensitivity	Detection range/kPa	Ref.
TiO ₂ @PU	0.93 kPa ⁻¹ (0-0.37 kPa)	0-10	[26]
	0.079 kPa ⁻¹ (0.37-2.83 kPa)		
	0.02 kPa ⁻¹ (2.83-10 kPa)		
CCTO@PU	0.73 kPa ⁻¹ (0-1.6 kPa)	0-100	[28]
	0.135 kPa ⁻¹ (1.6-22.8 kPa)		
	0.026 kPa ⁻¹ (22.8-100 kPa)		
GO/CNTs@TPU	0.05777 kPa ⁻¹ (0-5 kPa)	0-60	[29]
	0.33213 kPa ⁻¹ (5-60 kPa)		
GNPs/MWCNTs/SR/PS	0.062 kPa ⁻¹ (0-0.3 kPa)	0-4.5	[30]
	0.033 kPa ⁻¹ (0.3-4.5 kPa)		
CB-BTO/PU	0.6311 kPa ⁻¹ (0-10 kPa)	0-300	This work
	0.7911 kPa ⁻¹ (10-140 kPa)		
	0.1395 kPa ⁻¹ (140-300 kPa)		

Notes: CCTO—Calcium copper titanate; GO—Graphene oxide; CNTs—Carbon nanotube; TPU—Thermoplastic polyurethane; GNPs—Graphene nanosheets; MWCNTs—Carboxyl-functionalized multiwalled carbon nanotubes; SR—Silicone rubber; PS—Commercial polyurethane sponge.

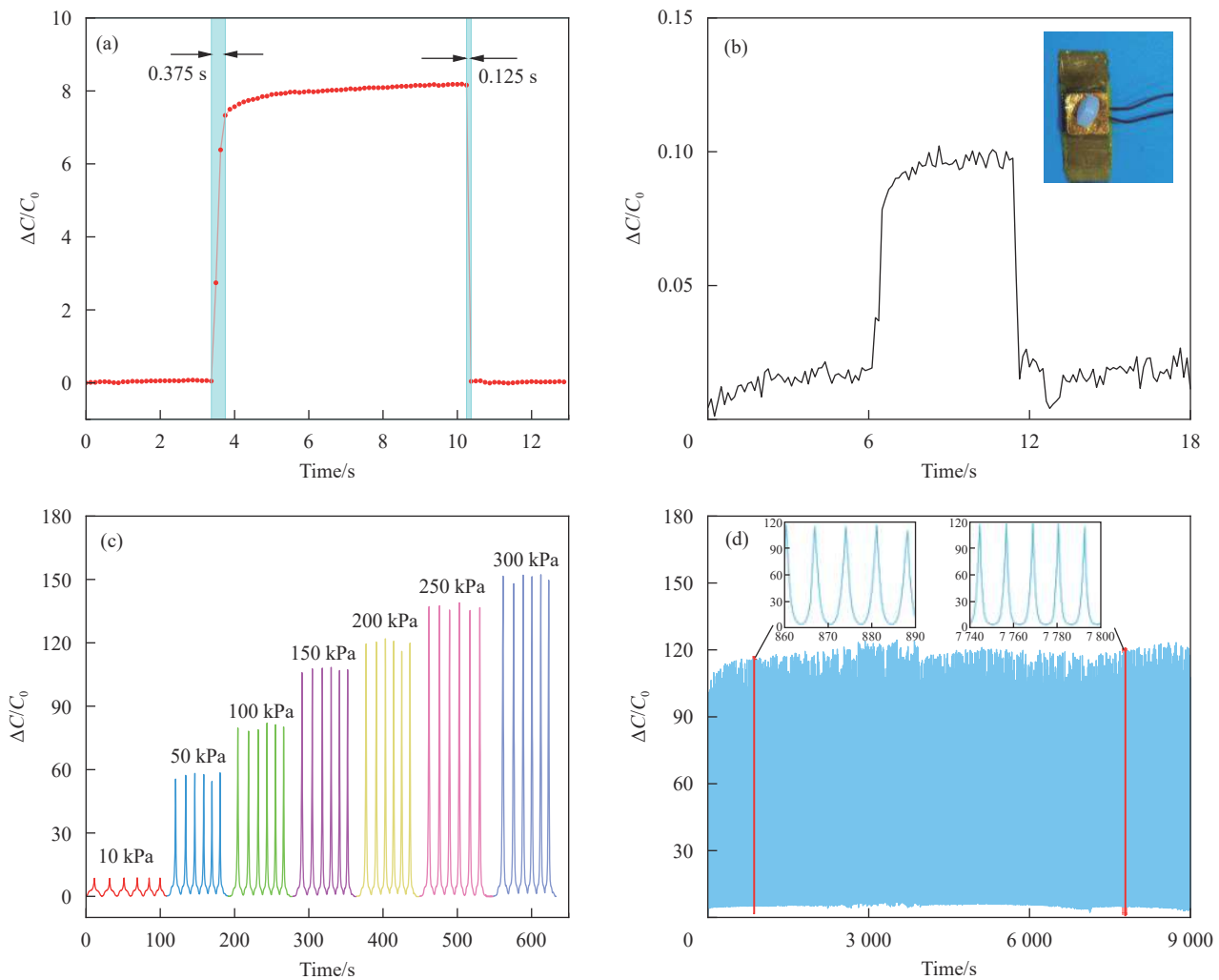


图 5 CB-BTO/PU 海绵压力传感器的性能参数: (a) 响应时间/恢复时间; (b) 最低检测限; (c) 不同压力下的响应; (d) 循环稳定性

Fig. 5 Performance parameters of CB-BTO/PU sponge pressure sensor: (a) Response time/recovery time; (b) Minimum detection limit; (c) Response under different pressures; (d) Cyclic stability

砝码时海绵却能快速恢复原状，因此恢复时间较短。但响应时间和恢复时间都接近于人体对压力的响应时间 400 ms^[31]，因此该传感器在人体运动监测具备一定的可行性。如图 5(b) 所示，为了检测传感器的最小压力测量极限，将一颗质量为 0.25 g (~24.5 Pa) 的小磁子放置在传感器表面，通过观察加载和卸载前后的电容变化，检测出传感器的最低压力极限。根据 Zang 等^[32] 对压力范围的分类方法，该传感器的最低检测限处于微压范围内 (1 Pa~1 kPa)，表明了传感器在微小压力检测方面具有潜在的应用价值。稳定性是评估压力传感器维持稳定工作的重要参数。如图 5(c) 所示，

为了评估该传感器的输出可靠性、稳定性和重复性，分别在不同的压力下对传感器进行了响应特性测试，电容变化随着压力的增加而增加，且能在压力撤销以后恢复到初始值，这说明了该传感器具有良好的分辨率及测压的应用潜力。此外，还对传感器进行了在 200 kPa 压力下的 2 500 次循环响应恢复测试。如图 5(d) 所示，在上千次的测试中，传感器的电容变化率幅值无明显变化，电容变化率曲线波形保持了良好的一致，证明了该传感器具有良好的重复性和稳定性。还与近年来相关领域文献中报道的柔性传感器耐久性进行了比较，如表 2 所示^[33-35]。

表 2 CB-BTO/PU 传感器与文献报道耐久性比较
Table 2 Comparison of durability between CB-BTO/PU sensor and literature report

Number of cycle test	Circulating pressure range/Circulating strain range	Ref.
500	0-1.7 kPa	[33]
2 000	100%	[34]
35 000	100%	[35]
2 500	0-200 kPa	This work

2.3 CB-BTO/PU 海绵压力传感器的应用研究

通过上述对传感器的一系列力学传感性能检测，验证了基于 CB-BTO/PU 海绵柔性电容式传感器具有高灵敏度、宽检测范围等较优异的传感性能。在此基础上，对传感器的应用方面进行了拓展。首先，是对传感器在小压力范围内的应用，将传感器安装在鼠标上如图 6(a) 所示，通过对鼠标的单击快慢和双击时的力度变化，输出不同的电容信号。结果显示，对鼠标的单击力度的不相同，所输出的信号峰值也不相同，并且随着对鼠标的单击速度加快，所得到的电容信号也会越来越密集；而双击鼠标时，则会得到连续输出的信号。

该传感器还可以监测人体的小规模活动，如图 6(b) 所示，将传感器安装在手指的关节处，监测手指关节在不同弯曲角度时的电容相对变化值。当手指关节的弯曲角度变大时，对传感器的压缩形变也越来越大，而传感器所输出的电容信号值也不断变大，因此通过传感器的电容相对变化，可以精确地区分手指的弯曲程度。

除了传感器在上述小压力范围内的应用以外，该传感器还能应用于较大的压力场景，如图 6(c) 所示，通过拿起和放下侧面安装有传感器的玻璃杯 (重 600 g)，传感器的电容幅值也会产生相应的变化，而随着玻璃杯中水的质量不断增加 (50 g、

100 g、150 g、200 g、250 g、300 g)，其电容的相对变化也不断变大，并且当玻璃杯被拿起和放下时，传感器都能产生稳定的信号。在图 6(d) 中，将传感器连接到鞋底，用于检测足底压力和步态监测。当落脚时，传感器被压缩，电容值立即增大；而当抬脚时，传感器被释放恢复原状，电容值立即恢复初始值，表明了该传感器具有良好的稳定性及快速响应的特性。

以上的 4 种不同压力范围的应用检测无不都验证了该传感器在人机交互、电子皮肤、运动监测等领域应用的巨大潜力。

3 结论

本工作利用模板组装的方法制备了炭黑 (CB)-钛酸钡 (BTO)/聚氨酯 (PU) 海绵型电容式柔性压力传感器。得出以下结论：

(1) 通过对制备的 CB-BTO/PU 海绵骨架进行 SEM、EDS 表征，结果表明 CB 与 BTO 均匀地浸渍涂覆在 PU 海绵骨架上。从而使该传感器的介电层融合了 PU 海绵的低弹性模量和 CB-BTO 的高介电常数等特性，显著地增强了电容变化，使传感器拥有了良好的传感性能；

(2) 通过控制 CB 和 BTO 的质量比可改善海绵介电层的传感性能，最佳的配比为 $m_{CB} : m_{BTO} = 5 : 100$ 。该配比所制备的电容传感器，兼具了高

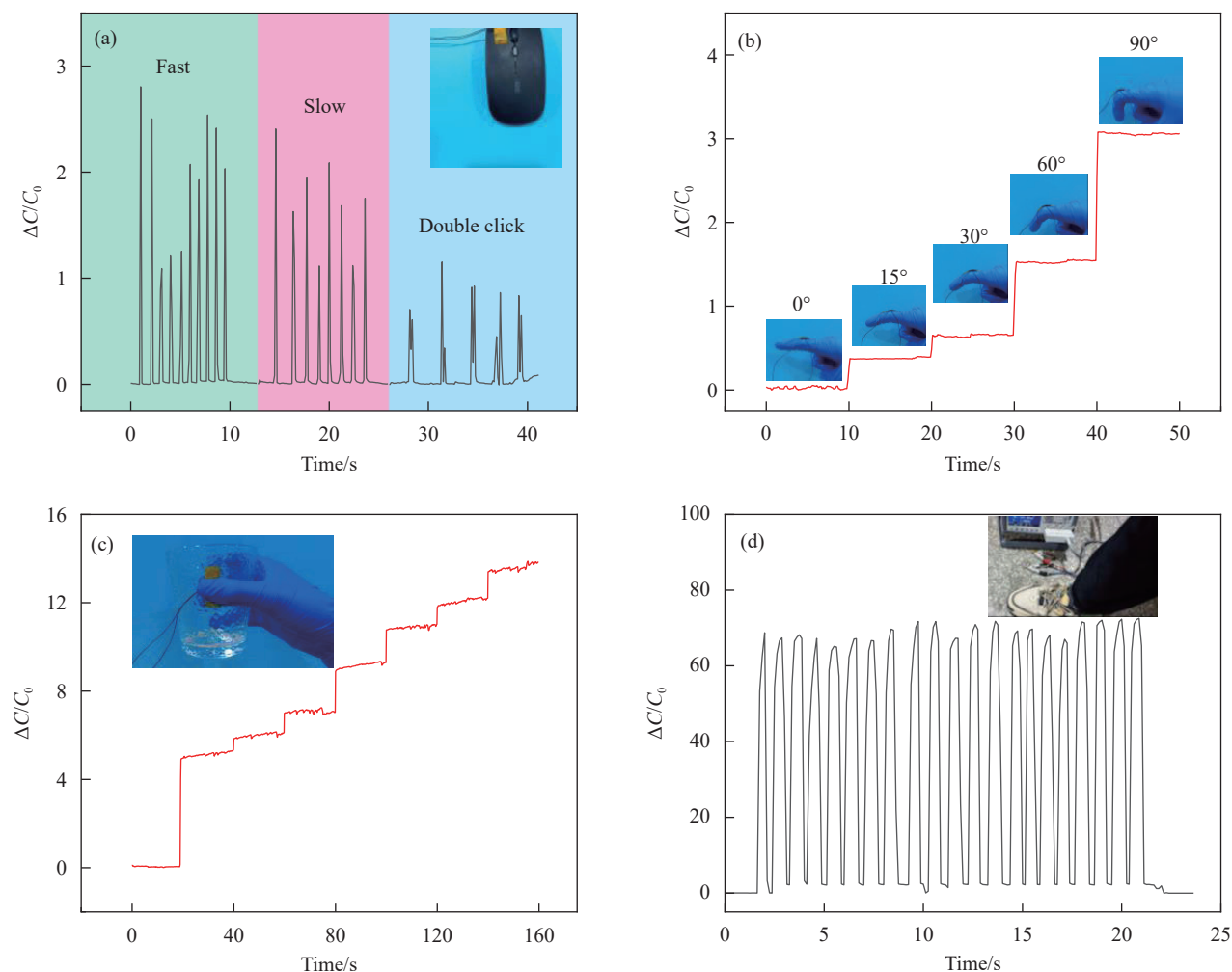


图6 CB-BTO/PU 海绵压力传感器在各种变形信号监测中的应用: (a) 手指点击鼠标上传感器的响应 (0~5 kPa); (b) 指关节弯曲的传感器响应 (0~7 kPa); (c) 抓取不同质量玻璃杯的传感器响应 (0~40 kPa); (d) 足底压力和步态监测的传感器响应 (0~110 kPa)

Fig. 6 Application of CB-BTO/PU sponge pressure sensor in monitoring various deformation signals: (a) Response of sensor when finger clicks the mouse (0~5 kPa); (b) Sensor response of knuckle bending (0~7 kPa); (c) Sensor responses for grabbing glasses with different qualities (0~40 kPa); (d) Sensor response of plantar pressure and gait monitoring (0~110 kPa)

灵敏度与宽的检测范围, 在 0~10 kPa、10~140 kPa 与 140~300 kPa 的灵敏度分别为 0.6311 kPa^{-1} 、 0.7911 kPa^{-1} 与 0.1395 kPa^{-1} 。同时, 传感器还展示出较快的响应与恢复时间 ($< 0.375 \text{ s}$) 及低的检测限 ($\sim 0.25 \text{ g}$), 并且还具有良好的分辨率和长久的使用寿命 ($> 2\,500$ 次);

(3) 本工作被成功地验证可用于在人机交互、电子皮肤、运动监测等领域的巨大潜力, 并为低成本、大规模商业化制备柔性压力传感器提供了可能。

参考文献:

[1] MOHANKUMAR P, AJAYAN J, MOHANRAJ T, et al. Recent developments in biosensors for healthcare and biomedical applications: A review[J]. *Measurement*, 2021, 167:

108293.

- [2] WANG L R, XU T L, ZHANG X J. Multifunctional conductive hydrogel-based flexible wearable sensors[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 134: 116130.
- [3] LI R Q, ZHOU Q, BI Y, et al. Research progress of flexible capacitive pressure sensor for sensitivity enhancement approaches[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, 321: 112425.
- [4] LIU X H, MIAO J L, FAN Q, et al. Recent progress on smart fiber and textile based wearable strain sensors: Materials, fabrications and applications[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(3): 361-389.
- [5] WANG X, LIU X H, SCHUBERT D W. Highly sensitive ultrathin flexible thermoplastic polyurethane/carbon black fibrous film strain sensor with adjustable scaffold networks[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(4): 159-177.

- [6] QIN J, YIN L J, HAO Y N, et al. Flexible and stretchable capacitive sensors with different microstructures[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(34): 2008267.
- [7] YI Z R, LIU Z X, LI W B, et al. Piezoelectric dynamics of arterial pulse for wearable continuous blood pressure monitoring[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2110291.
- [8] SHI Y, LI H R, FU X P, et al. Self-powered difunctional sensors based on sliding contact-electrification and tribovoltaic effects for pneumatic monitoring and controlling[J]. *Nano Energy*, 2023, 110: 108339.
- [9] ZHANG Y, HOWVER R, GOGOI B, et al. A high-sensitive ultra-thin MEMS capacitive pressure sensor[C]//2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference. Beijing, China: IEEE, 2011: 112-115.
- [10] WU Z Y, HUANG T, HOU C, et al. A flexible triaxial force capacitive sensor with microstructure electrode and orthogonal microstructure[C]//2021 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). Xi'an, China: IEEE, 2021: 319-323.
- [11] GAO Y H, BI Y Q, LANG J H, et al. Insights into theoretical and practical characteristics of capacitive flexible tactile sensor based on spherical surface plate[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(13): 17182-17190.
- [12] WAN Y B, QIU Z G, HONG Y, et al. A highly sensitive flexible capacitive tactile sensor with sparse and high-aspect-ratio microstructures[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2018, 4(4): 1700586.
- [13] LI J Y, CHEN S B, ZHOU J Y, et al. Flexible BaTiO₃-PDMS capacitive pressure sensor of high sensitivity with gradient micro-structure by laser engraving and molding[J]. *Polymers*, 2023, 15(15): 3292.
- [14] 王振国. 仿人皮肤感受器的柔性多功能传感器 3D/4D 打印研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2023.
- WANG Zhenguo. Research on 3D/4D printing of flexible multi-functional sensor mimicking human skin receptor [D]. Changchun: Jilin University, 2023(in Chinese).
- [15] LI H J, GAO G R, XU Z Y, et al. Recent progress in bionic skin based on conductive polymer gels[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42(22): 2100480.
- [16] ZHANG Z T, LI J S, YU B C, et al. Low-cost, flexible annular interdigital capacitive sensor (Faics) with carbon black-PDMS sensitive layer for proximity and pressure sensing[C]//2022 IEEE 35th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems Conference (MEMS). Tokyo: IEEE, 2022: 35-38.
- [17] GUO Z X, MO L X, DING Y, et al. Printed and flexible capacitive pressure sensor with carbon nanotubes based composite dielectric layer[J]. *Micromachines*, 2019, 10(11): 715.
- [18] LI Y, WEI Z Y, HUANG J Q. An LC-type flexible wireless humidity sensor with electrospun isolation layer[C]//2021 IEEE Sensors. Sydney: IEEE, 2021: 1-4.
- [19] LIU Q X, LIU Z G, LI C G, et al. Highly transparent and flexible iontronic pressure sensors based on an opaque to transparent transition[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(10): 2000348.
- [20] NIE L F, ZHANG L, DI X P, et al. Assembly of highly-sensitive capacitive flexible pressure sensor based on BTO NWs-TPU porous composites film[J]. *Vacuum*, 2022, 205: 111423.
- [21] WANG J, SUZUKI R, SHAO M, et al. Capacitive pressure sensor with wide-range, bendable, and high sensitivity based on the bionic komochi konbu structure and Cu/Ni nanofiber network[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(12): 11928-11935.
- [22] 田玉玉, 何韧, 吴菊英, 等. 电容式柔性压力传感器的性能优化原理及研究进展 [J]. *材料导报*, 2023, 37(16): 13-26.
- TIAN Yuyu, HE Ren, WU Juying, et al. Capacitive flexible pressure sensor: Optimization principle and research progress[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(16): 13-26(in Chinese).
- [23] ZHANG F, JIN T Q, XUE Z G, et al. Recent progress in three-dimensional flexible physical sensors[J]. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2022, 13(1): 17-41.
- [24] ALI A A, ELTABEY M M, ABDELBAR Y B M, et al. MWCNTs/carbon nano fibril composite papers for fuel cell and super capacitor applications[J]. *Journal of Electrostatics*, 2015, 73: 12-18.
- [25] LU D X, LIAO S Q, WEI Q F, et al. Comparative study of different carbon materials for the preparation of knitted fabric sensors[J]. *Cellulose*, 2022, 29(13): 7431-7444.
- [26] XU Z P, ZHAO S, LYU X R, et al. Highly sensitive and low detection limit flexible pressure sensor based on modified TiO₂ cocooned elastic sponge for wearable applications[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, 22(23): 22479-22486.
- [27] CHEN Y H, LU B W, CHEN Y, et al. Ultra-thin and ultra-flexible temperature/strain sensor with CNT nanostrips [C]//2016 IEEE International Conference on Electron Devices and Solid-State Circuits (EDSSC). Hong Kong: IEEE, 2016: 70-73.
- [28] CHHETRY A, SHARMA S, YOON H, et al. Enhanced sensitivity of capacitive pressure and strain sensor based on CaCu₃Ti₄O₁₂ wrapped hybrid sponge for wearable applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31): 2000348.

1910020.

[29] 刘秋雨, 叶秉泽, 王梓菡, 等. 基于电容-电阻转换原理的柔性压力传感器 [J]. *测控技术*, 2022, 41(6): 10-14, 45.

LIU Qiuyu, YE Bingze, WANG Zihan, et al. Flexible pressure sensor based on capacitance-resistance conversion principle [J]. *Measurement and Control Technology*, 2022, 41(6): 10-14, 45(in Chinese).

[30] QIU J, GUO X H, CHU R, et al. Rapid-response, low detection limit, and high-sensitivity capacitive flexible tactile sensor based on three-dimensional porous dielectric layer for wearable electronic skin [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(43): 40716-40725.

[31] 张东光, 王鑫鑫, 杨嘉怡, 等. 液态金属泡沫柔性压力传感器设计及试验 [J]. *振动、测试与诊断*, 2023, 43(1): 119-125, 201-202.

ZHANG Dongguang, WANG Xinxin, YANG Jiayi, et al. Design and test of liquid metal foam flexible pressure sensor [J]. *Journal of Vibration, Measurement & Diagnosis*, 2023, 43(1): 119-125, 201-202(in Chinese).

[32] 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.

[33] DING H J, WU Z X, WANG H, et al. An ultrastretchable, high-performance, and crosstalk-free proximity and pressure bimodal sensor based on ionic hydrogel fibers for human-machine interfaces [J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(7): 1935-1946.

[34] YAN T, WU Y T, TANG J, et al. Flexible strain sensors fabricated using aligned carbon nanofiber membranes with cross-stacked structure for extensive applications [J]. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2022, 13(3): 432-446.

[35] HE Q S, ZHONG Q Y, SUN Z, et al. Highly stretchable, repeatable, and easy-to-prepare ionogel based on polyvinyl chloride for wearable strain sensors [J]. *Nano Energy*, 2023, 113: 108535.