

静电纺丝CNTs/MXene/PVP复合纤维膜的制备及电容压力传感器性能检测

张敏, 顾宏*

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2023年9月8日; 录用日期: 2023年10月8日; 发布日期: 2023年10月17日

摘要

本文主要利用静电纺丝法制备CNTs/MXene/PVP复合纤维膜作为电容压力传感器介电层, 扫描电子显微镜对二维材料MXene进行形貌表征。通过一系列传感器性能研究, 结果得出使用静电纺丝制备出的纤维膜比表面积大、力学性能好, 灵敏度可达到 0.53323 kPa^{-1} 、宽检测范围(0~10 kPa)、快速响应时间(响应时间150 ms、恢复时间200 ms)、低迟滞性(滞后误差8.8%)。说明该电容压力传感器未来在人机交互、医疗监测具有良好的发展潜力。

关键词

静电纺丝, 磁控溅射, CNTs/MXene, 复合纤维膜, 电容压力传感器

Preparation of Electrospun CNTs/MXene/PVP Composite Fiber Membranes and Performance Testing of Capacitive Pressure Sensors

Min Zhang, Hong Gu*

School of Physical Science and Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin

Received: Sep. 8th, 2023; accepted: Oct. 8th, 2023; published: Oct. 17th, 2023

Abstract

In this paper, CNTs/MXene/PVP composite fiber films were prepared by electrospinning as the di-
*通讯作者。

文章引用: 张敏, 顾宏. 静电纺丝 CNTs/MXene/PVP 复合纤维膜的制备及电容压力传感器性能检测[J]. 传感器技术与应用, 2023, 11(6): 447-453. DOI: 10.12677/jsta.2023.116051

electric layer of capacitive pressure sensors, and the morphology of the two-dimensional material MXene was characterized by scanning electron microscopy. Through a series of sensor performance studies, the results show that the fiber film prepared by electrospinning has a large specific surface area and good mechanical properties, and the sensitivity can reach 0.53323 kPa^{-1} , wide detection range (0~10 kPa), fast response time (response time 150 ms, recovery time 200 ms), and low hysteresis (hysteresis error 8.8%). It shows that the capacitive pressure sensor has good development potential in human-computer interaction and medical monitoring in the future.

Keywords

Electrospinning, Magnetron Sputtering, CNTs/MXene, Composite Fiber Membrane, Capacitive Pressure Sensor

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,可穿戴柔性压力传感器[1][2]在医疗监测、人机交互、电子皮肤等领域受到了人们广泛的关注。例如,将柔性压力传感器装置到机器人上可以使它获得与人类皮肤相同的感知能力;柔性可穿戴传感器附着在人体不同部位可以监测人体健康信号等。但如何提高柔性压力传感器的灵敏度一直是近年来研究的热点话题,因此,设计出一款制备流程简单、成本低且高性能好的柔性压力传感器是很有必要的。

根据传感器机制可以分为四种类型:压电式[3]、压阻式[4]、电容式[5]和摩擦式压力传感器[6]。其中,电容压力传感器由两个平行电极之间夹着介电层组成,其工作原理是受到施加压力时介电层的厚度会减小,并且电容值会随着厚度的变化而发生变化。同时它具有灵敏度高,响应快,功耗低,不受温度影响的优点,引起了人们高度的研究兴趣。例如, Li 等人[7]制备了一种基于蜂窝结构的柔性电容式压力传感器,在 10 kPa 压力下的灵敏度可达到 0.045 kPa^{-1} 。Wu 等人[8]利用镀银纳米纤维导电织物和间隔织物组装了一种纺织压力传感器,其传感器灵敏度为 0.283 kPa^{-1} ,具有良好的稳定性。柔性传感器通常使用纳米金属(如金属纳米粒子、银纳米线)、纳米材料(包括炭黑、石墨烯、碳纳米管、MXene)等导电材料作为导电填料[9]。其中,碳纳米管(CNTs)为一维纳米材料具有优良的长宽比和导电性。而且 MXene 是一种新型的二维过渡金属碳化物和氮化物,自 2017 年开始被广泛的应用于压力传感器。将一维(1D)和二维(2D)两种导电材料混合在一起的优势是可以防止二维材料聚集,并且一维材料 CNTs 能有效地在缝隙中形成桥接结构,构建稳定的导电网络,使传感器具有良好的力学和电学性能。

静电纺丝[10][11]是一种简易并且可大规模生产纳米纤维膜的技术,因其制备的静电纺丝膜具有比表面积大、超高的天然孔隙率、力学性能好等优点而得到研究人员的广泛应用。利用静电纺丝制备出的纤维膜介电层是目前电容压力传感器一种常用材料,对纤维膜介电层压力传感器施加压力时,纤维膜介电层很容易被压缩,两电极之间的距离减小,导致相对介电常数增加,从而导致电容发生变化使传感器灵敏度变大。本实验利用静电纺丝掺杂聚合物来获得纳米纤维膜,制备的 CNTs/MXene/PVP 电容压力传感器具有简单高效以大面积制备的优点,并且实验过程中使用的试剂几乎无毒性。其中静电纺丝配置的前驱体溶液用到的 PVP 具有化学稳定性好、低毒,当接触人体皮肤时不容易产生过敏现象。通过一系列的性能测试, CNTs/MXene/PVP 电容压力传感器具有高灵敏度 0.53323 kPa^{-1} 、宽检测范围(0~10 kPa)、快速响应时间(响应时间 150 ms、恢复时间 200 ms)、低迟滞性(滞后误差 8.8%)。以上实验数据表明,该电容

压力传感器后期应用到机器人、可穿戴产品和医疗健康监测领域具有广阔的前景。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

碳纳米管(CNTs)、MXene、聚乙烯吡咯烷酮(PVP $M_w = 1,300,000$)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 以上药品均为分析纯等级无需进行下一步提纯, 实验所需的去离子水均为实验室仪器所制备。

2.2. CNTs/MXene/PVP 复合纤维膜的制备

首先用电子分析天平分别称取 1 g PVP 粉末和 2 mg CNTs 加入到 7.2 ml DMF 溶液, 以上重复称取四份之后, 分别各自加入 0 mg MXene、0.5 mg MXene、1 mg MXene 和 1.5 mg MXene。最后, 将四种不同浓度比例的溶液置于磁力搅拌器搅拌 24 小时, 直至搅拌均匀得到黑色的前驱体溶液。

静电纺丝制备 CNTs/MXene/PVP 复合纤维膜, 制备前将前驱体溶液抽取到 10 ml 的一次性注射器中, 之后固定到溶液注射推进装置上, 设置液体流速为 0.2 min/h, 注射器的平口针头连接到直流电源的正极, 接收装置铝箔连接在直流电源的负极, 在工作高压电源的电压调节为 15 kV, 针头与接收装置铝箔的距离设置为 15 cm, 收集转速为 100 rpm, 环境湿度(HR)小于 40%, 相对温度 25°C 条件下平口针头上会形成圆锥状泰勒锥进行纺丝。完成后将接收在铝箔上的样品放在真空干燥箱中 150°C, 10 min 温度降到常温后取出, 然后使用紫外灯照射 40 分钟, 紫外灯照射是实验中一种比较常见的方法, 它的作用可以有效地改变聚合物纳米纤维的形貌和性能, 经过紫外灯照射处理后可以使传感器的性能有所提高。

2.3. 铜电极的制备

采用磁控溅射法将 Cu 溅射在聚酰亚胺薄膜(PI)上作电容压力传感器正负电极, 靶材选择厚度为 3 mm、直径 60 mm、纯度为 99.999% 成本低且导电性良好的铜靶, 保护气体为氩气(Ar), 其纯度为 99.999%。溅射前首先用砂纸将铜靶材表面可能存在的杂质进行打磨, 再用酒精进行擦拭。实验过程中需要将磁控溅射设备抽真空到 5×10^{-4} Pa, Ar 气体的流量设置为 35 ml/min, 磁射工作压强 0.8 Pa, 溅射功率 100 W, 铜膜溅射时间 10 min。磁控溅射工艺参数如表 1 所示:

Table 1. Magnetron sputtering process parameters

表 1. 磁控溅射工艺参数

溅射功率(W)	真空度(Pa)	溅射压强(Pa)	气体流量(ml/min)	溅射时间(min)
100	5×10^{-4} Pa	0.8	35	10

2.4. 传感器的制备

将制备的 CNTs/MXene/PVP 复合纤维膜剪成 1 cm × 1 cm 的尺寸夹在 Cu/PI 两电极之间, 之后用导电银浆分别将铜线固定在两电极引出。为了保证传感器后续测试的稳定性需要将传感器进行封装避免使用时分离, 利用 3M 胶带将传感器上下两面进行封装, 其中, 选择 3M 胶带作为封装材料可以保证传感器长时间附着在人体皮肤表面不会产生不良反应, 具有良好的透气性, 该传感器在舒适度方面比其它传感器更胜一筹。

3. 结果分析与讨论

3.1. 形态与结构特征

图 1(a)~(d)为 $Ti_3C_2T_x$ -MXene 粉末的 SEM 形貌图, 可以看出 MXene 纳米片的厚度低, 水平尺寸为纳

米级, 具有明显的二维层状结构, 类似于手风琴状的结构, 而不是完整的片状, 是因为在制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MXene}$ 过程中通过 HF 处理后的 Al 元素被刻蚀, 未剥落的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 容易出现堆叠的现象呈现出手风琴状。但 MXene 这种手风琴状的结构比较松散, 片层和片层之间的相互作用比较微弱, 我们可以通过超声波清洗机进行超声使它由多层剥离成单层的 MXene 纳米片。

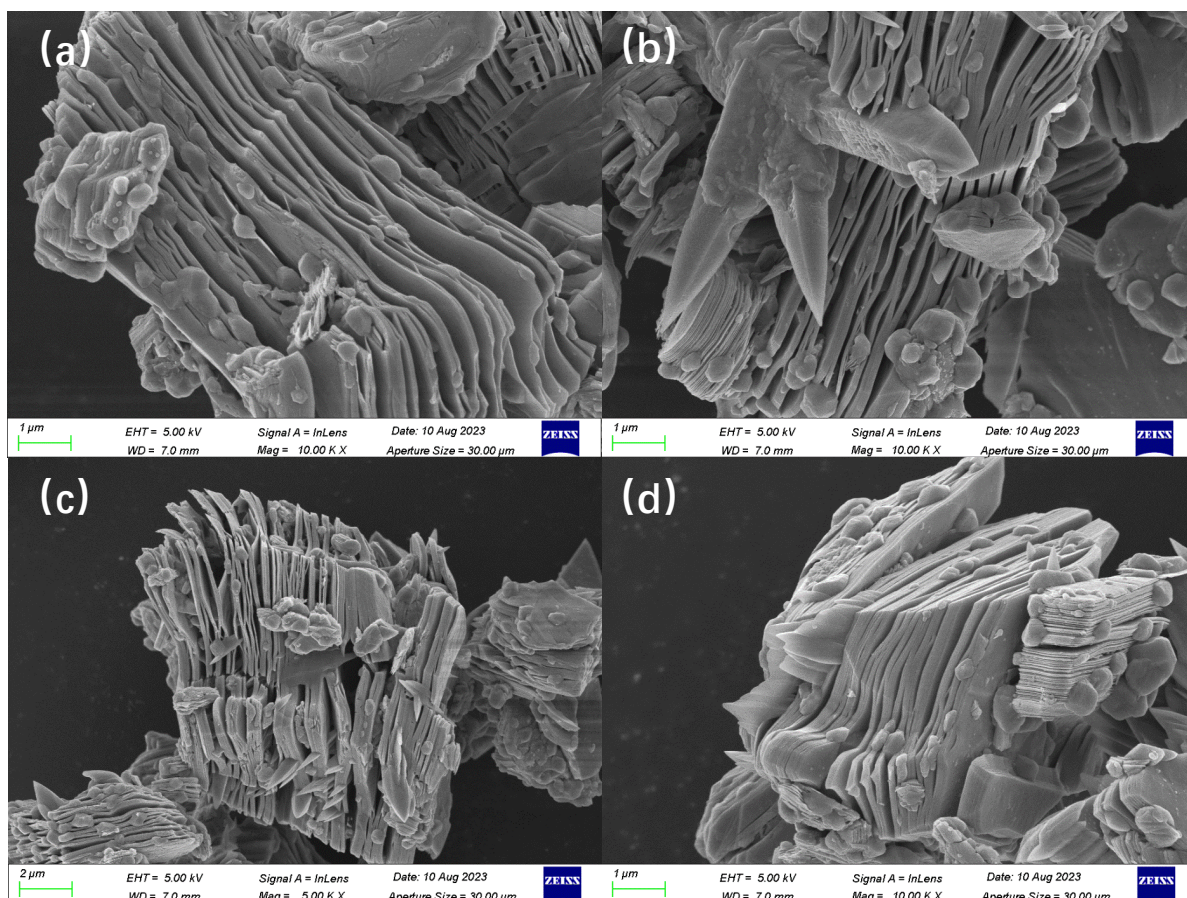


Figure 1. SEM image of MXene
图 1. MXene 的 SEM 图像

3.2. 实验设备

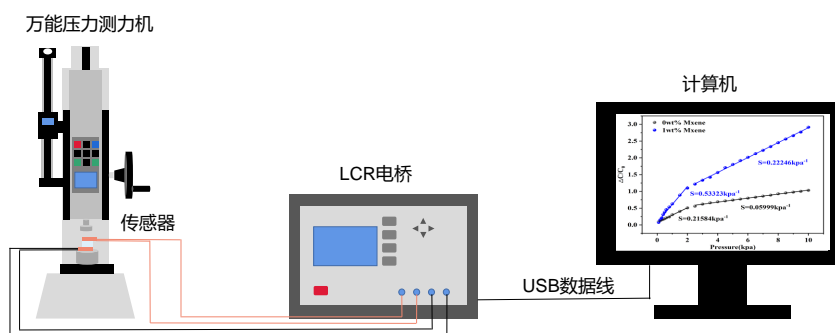


Figure 2. Sensor performance test system
图 2. 传感器性能测试系统

3.3. 传感器性能研究

通常灵敏度、响应时间、迟滞性和耐久性等参数可以决定一个传感器的性能好坏。如图 2 为传感器测试系统, 接下来将利用该系统对电容传感器进行一系列的性能评估。

灵敏度是决定压力传感器检测精度和有效性的重要参数, 定义为

$$S = (\Delta C/C_0)/\Delta P \quad (1-1)$$

这里的 C_0 为传感器的初始电容, ΔC 为 C_0 与 C 之间的变化, ΔP 为施加压力。

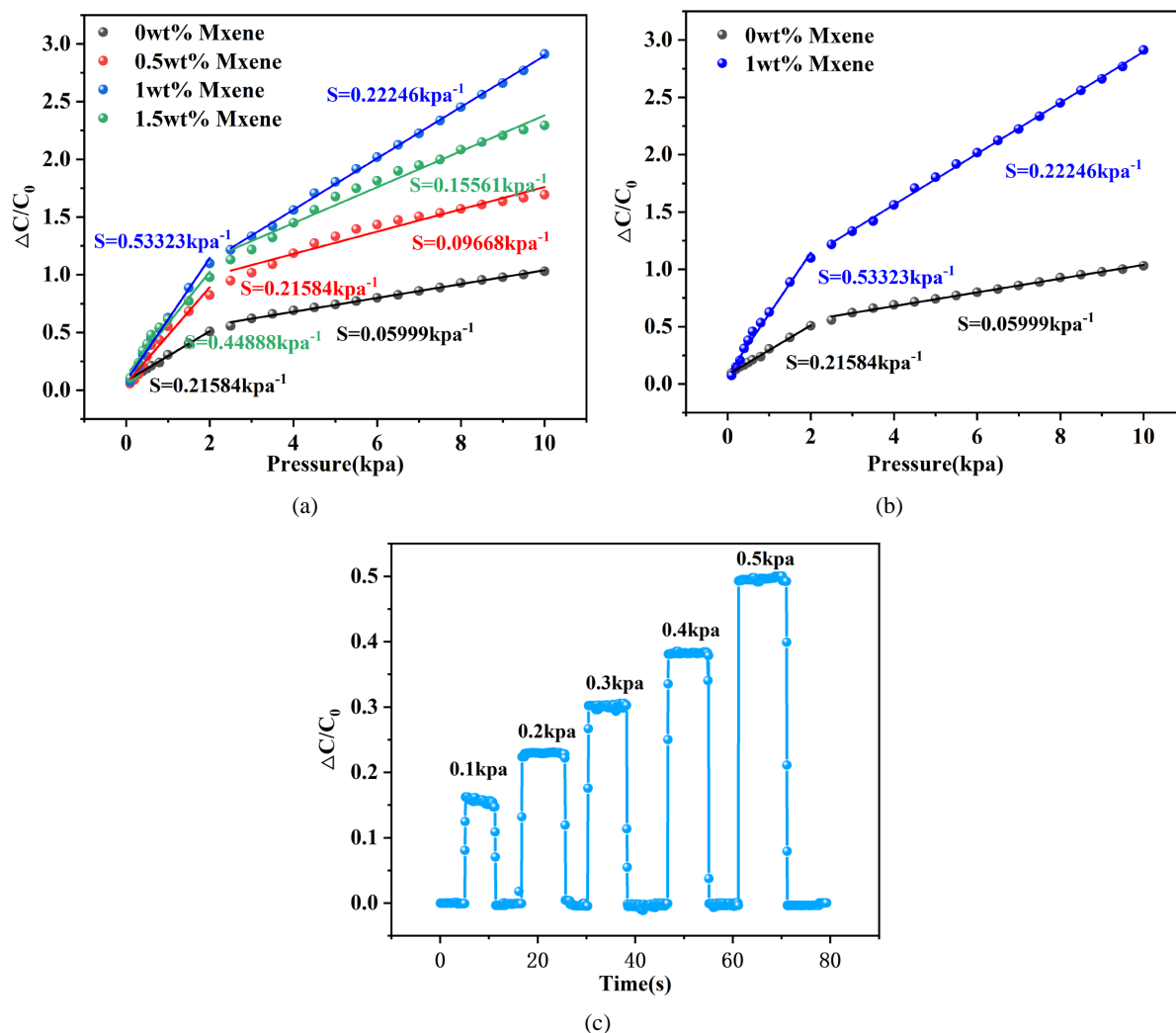


Figure 3. (a) 0~1.5 wt% sensitivity of MXene/CNTs/PVP capacitive flexible pressure sensors; (b) 0 wt% and 1 wt% MXene/CNTs/PVP pressure sensor sensitivity; (c) Relative capacitance variation of capacitive pressure sensors under different pressures

图 3. (a) 0~1.5 wt% 的 MXene/CNTs/PVP 电容式柔性压力传感器灵敏度; (b) 0 wt% 和 1 wt% 的 MXene/CNTs/PVP 压力传感器灵敏度; (c) 不同压力下电容压力传感器的相对电容变化

本试验将四种不同浓度的样品进行不同压力的测试, 根据图 3(a)可知, 随着 MXene 浓度的不断增加, 相对电容变化值呈现先增后降, 当 MXene 质量分数为 1 wt% 时传感器灵敏度达到最高。根据传感器灵敏度公式(1-1)可以得出在 0~2 kPa 范围内, 掺杂质量分数为 1 wt% 的 CNTs/MXene/PVP 压力传感器灵敏度

为 0.53323 kPa^{-1} ; 在 $2\sim 10 \text{ kPa}$ 的压强范围内, CNTs/MXene/PVP 电容式柔性压力传感器的灵敏度为 0.22246 kPa^{-1} 。图 3(b)可以看出, 掺杂 MXene 电容式柔性压力传感器的灵敏度是没有掺杂 MXene 电容式柔性压力传感器灵敏度的 2 倍多, 灵敏度提升效果比较明显。主要原因是一维材料(1D)碳纳米管和二维材料(2D)MXene 两种导电填料混合可以有效防止二维材料(2D)MXene 的堆叠, 从而形成连接网络, 有利于制备出稳定, 应变传感范围大的电容压力传感器。图 3(c)为从 0.1 kPa 逐渐增加到 0.5 kPa , 产生的相对电容变化。可以看出该传感器能够快速并且灵敏的识别不同压力下的信号, 为未来应用到智能机器人识别微小信号提供了基础。

响应时间是施加一个压力信号到产生输出信号的响应速度时间, 它的长短会直接影响信号采集和处理的速度, 为了研究传感器响应时间长短将传感器与数字电桥进行连接, 在采集速率间隔为 50 ms , 1 kHz 频率和 2 V 交流信号下测量。图 4 记录放置 5 g 的砝码并取走过程, 得出快速响应时间(150 ms)和恢复时间(200 ms)。

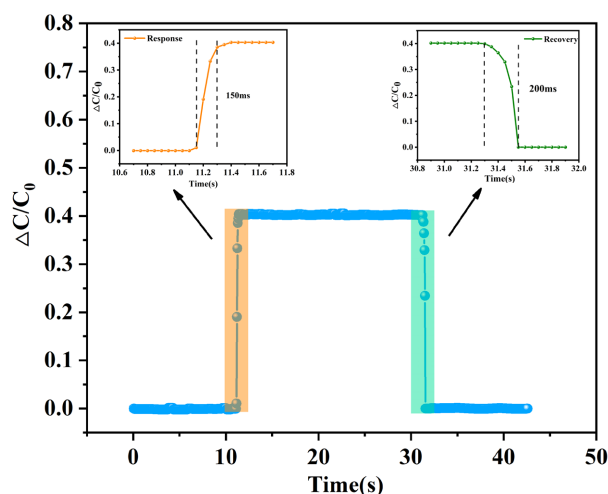


Figure 4. MXene/CNTs/PVP flexible capacitive pressure sensor response and recovery time diagram

图 4. MXene/CNTs/PVP 柔性电容式压力传感器响应和恢复时间图

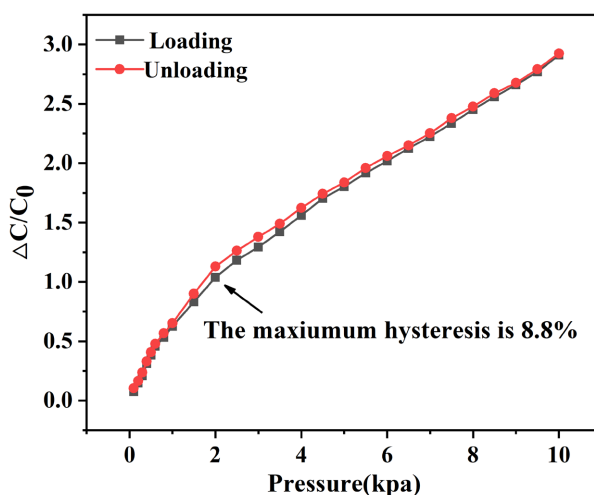


Figure 5. Hysteresis of the sensor at different pressures from $0\sim 10 \text{ kPa}$

图 5. 传感器在 $0\sim 10 \text{ kPa}$ 不同压力下的迟滞性

迟滞性的高低会直接影响到传感器无法及时检测到关键信息, 迟滞性的计算公式为:

$$\delta = \pm(\Delta H_{\max}/Y) \times 100\%$$

式中, δ 为电容压力传感器滞后误差值, ΔH_{\max} 为压力传感器加载卸载之间的最大偏差值, Y 为满量程输出。图 5 为施加 1~10 kPa 不同压力, 在 2 kPa 在加载卸载曲线中出现最大滞后误差, 误差为 8.8%。

4. 结论

综上所述, 我们采用静电纺丝可以制备出大面积 MXene/CNTs/PVP 纤维膜介电层, 通过组装设计了一款 MXene/CNTs/PVP 柔性电容式压力传感器。具有灵敏度高、性能稳定、制作工艺简单、价格低廉等特点。在宽检测范围(0~10 kPa)内的高灵敏度(0~2 kPa 时为 0.53323 kPa^{-1} , 2~10 kPa 范围内为 0.22246 kPa^{-1}), 快速响应(150 ms), 低检测极限(0.1 kPa)。这些研究结果拓宽了 MXene/CNTs 在可穿戴传感器领域的应用, 为接下来实验制备可穿戴传感器器件应用到人体不同范围的运动进行实时检测, 如不同关节的弯曲的变形, 手腕脉搏跳动等提供了重要的参考价值。

参考文献

- [1] Wang, X., Yu, J., Cui, Y. and Li, W. (2021) Research Progress of Flexible Wearable Pressure Sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, **330**, Article No. 112838. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112838>
- [2] Hu, J.G., Dun, G.H., Geng, X.S., Chen, J., Wu, X.M. and Ren, T.L. (2023) Recent Progress in Flexible Micro-Pressure Sensors for Wearable Health Monitoring. *Nanoscale Advances*, **5**, 3131-3145. <https://doi.org/10.1039/D2NA00866A>
- [3] Yi, Z.R., Liu, Z.X., Li, W.B., Ruan, T., Chen, X., Liu, J.Q., Yang, B. and Zhang, W.M. (2021) Piezoelectric Dynamics of Arterial Pulse for Wearable Continuous Blood Pressure Monitoring. *Advanced Materials*, **34**, Article No. 2110291. <https://doi.org/10.1002/adma.202110291>
- [4] Shi, J.D., Wang, L., Dai, Z.H., Zhao, L.Y., Du, M.D., Li, H.B. and Fang, Y. (2018) Multiscale Hierarchical Design of a Flexible Piezoresistive Pressure Sensor with High Sensitivity and Wide Linearity Range. *Small*, **14**, Article No. 1800819. <https://doi.org/10.1002/sml.201800819>
- [5] Chittibabu, S.K., Chintagumpala, K. and Chandrasekhar, A. (2022) Porous Dielectric Materials Based Wearable Capacitance Pressure Sensors for Vital Signs Monitoring: A Review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **151**, Article No. 106976. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106976>
- [6] Cai, Y.W., Zhang, X.N., Wang, G.G., Li, G.Z. and Yang, Y. (2021) Aflexibleultra-Sensitive Triboelectric Tactile Sensor of Wrinkled PDMS/MXene Composite Films for E-Skin. *Nano Energy*, **81**, Article No. 105663. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105663>
- [7] Li, S., Li, R., Chen, T. and Xiao, X. (2020) Highly Sensitive and Flexible Capacitive Pressure Sensor Enhanced by Weaving of Pyramidal Concavities Staggered in Honeycomb Matrix. *IEEE Sensors Journal*, **20**, 14436-14443. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3008474>
- [8] Wu, R.H., Ma, L.Y., Patil, A., Hou, C., Zhu, S.H., Fan, X.W., Lin, H.Z., Yu, W.D., Guo, W.X. and Liu, X.Y. (2019) All-Textile Electronic Skin Enabled by Highly Elastic Spacer Fabric and Conductive Fibers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 33336-33346. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10928>
- [9] Su, E., Wu, F., Zhao, S., Li, Y. and Deng, C. (2022) Layered MXene/Aramid Composite Film for a Soft and Sensitive Pressure Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 15849-15858. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c01914>
- [10] Huang, J., Li, D., Zhao, M., Mensah, A., Lv, P., Tian, X., Huang, F., Ke, H. and Wei, Q. (2023) Highly Sensitive and Stretchable CNT-Bridged AgNp Strain Sensor Based on TPU Electrospun Membrane for Human Motion Detection. *Advanced Electronic Materials*, **5**, Article No. 1900241. <https://doi.org/10.1002/aelm.201900241>
- [11] Shen, Y., Yang, F., Lu, W., Chen, W., Huang, S. and Li, N. (2021) A Highly Stretchable and Breathable Polyurethane Fibrous Membrane Sensor for Human Motion Monitoring and Voice Signal Recognition. *Sensors and Actuators A: Physical*, **331**, Article No. 112974. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112974>