

# NaCl 颗粒对多孔 PDMS 薄膜构建 柔性传感器灵敏度和响应特性的影响

任伟<sup>1\*</sup>, 吕娜伟<sup>2</sup>

(1. 河南建筑职业技术学院设备工程系, 河南 郑州 450064; 2. 郑州大学电气工程学院, 河南 郑州 450064)

**摘要:**通过在 PDMS 膜中加入 NaCl 微米颗粒形成孔结构, 制得以多孔 PDMS 膜构建的柔性电容传感器, 测试了不同 NaCl 质量分数下的灵敏度, 同时对系统耐久性与响应速率进行了分析。结果表明, 纯 PDMS 薄膜形成了较为光滑的表面, 加入 NaCl 颗粒的薄膜形成了大量的孔隙结构。NaCl 颗粒质量分数为 20% 的多孔传感器的灵敏度为  $0.68 \text{ kPa}^{-1}$ , 相对于无孔 PDMS 薄膜传感器得到显著改善。当压力增大时, 灵敏度减小。对颗粒进行更长时间研磨后得到更小粒径, 获得更高的薄膜传感器灵敏度。孔结构能够促进薄膜传感器对外界压力形成更明显的数值反馈。当对传感器施加  $5.0 \text{ Pa}$  压力后, 传感器实现了  $4 \text{ s}$  以内的响应时间, 可满足快速反应的要求。压力施加与去除的迟滞变化曲线基本重合, 传感器只存在很低的迟滞。传感器弯曲前后灵敏度基本一致。

**关键词:**多孔 PDMS 薄膜; 柔性传感器; NaCl 颗粒; 灵敏度; 响应速率

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)08-0176-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.08.037

## Effect of NaCl particles on sensitivity and response characteristics of flexible sensor constructed by porous PDMS thin films

REN Wei<sup>1\*</sup>, LV Na-wei<sup>2</sup>

(1. Department of Equipment Engineering, Henan Technical College of Construction, Zhengzhou 450064, China;

2. School of Electrical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450064, China)

**Abstract:** By adding NaCl micron particles into PDMS film to form pore structure, a flexible capacitance sensor constructed with porous PDMS film is prepared. The sensitivities of the sensors with different NaCl concentration are tested, and the durability and response rate of the system are analyzed. Results show that pure PDMS film forms a relatively smooth surface, and the PDMS film with NaCl particles forms a large number of pore structures. The sensitivity of the porous sensor with 20 wt% of NaCl is  $0.68 \text{ kPa}^{-1}$ , which has significantly been improved compared with pure PDMS film sensor. Sensitivity of the porous sensor decreases as pressure increases. After the particles have been grinded for a longer time, smaller size of particles can be obtained and the sensor with higher sensitive can be obtained. Pore structure can promote the sensor to form more obvious numerical feedback to external pressure. As  $5.0 \text{ Pa}$  pressure is applied to the sensor, it will response within  $4 \text{ s}$ , which can meet the requirements of rapid response. The hysteresis curves of pressure application coincides basically with that of pressure removal, and the sensor exists only very low hysteresis. The sensitivity of the sensor is basically stable and the sensitivities before and after bending are basically the same.

**Key words:** porous PDMS thin film; flexible sensor; NaCl particles; sensitivity; response rate

目前,许多学者对改善柔性传感器的灵敏度进行了深入研究并取得了一定的成果<sup>[1-5]</sup>。如可以设计具有特定结构的介质层薄膜,使薄膜获得更易发生变形的性能,从而获得更高的灵敏度。通常可以对电介质表面与内部进行处理形成微纳米结构而获得更强的变形能力<sup>[6-9]</sup>。包括纳米针、微毛发、生物模板等众多形式的微结构都被用来提高变形能力。但是,在制造微结构过程中需要光刻等成本较高并且工艺复杂的工艺,而采用生物方法又无法形成具有均匀结构的再生模板<sup>[10-13]</sup>。随着技术的进步,具备更高灵敏度的多孔 PDMS 被人们开发出来,有望成为一种具备极高应用价值的绝缘介电层。孔结构

可以通过 PDMS 膜中的可溶性颗粒发生溶解或通过反应形成气体而得到<sup>[14-15]</sup>。但当糖未发生完全溶解时,将使电介质无法达到合适的黏度,使其受到连续施压时无法恢复到最初位置,表现明显的迟滞特征。采用碳酸氢铵进行造孔时薄膜厚度为  $1 \text{ mm}$ ,考虑到本实验采用厚度为微米级的薄膜,因此对这方面的气体造孔进行了重点分析<sup>[16-19]</sup>。

笔者通过在 PDMS 膜中加入 NaCl 微米颗粒来形成孔结构,制得了以多孔 PDMS 膜构建的柔性电容传感器,并且不需要高成本的复杂制造技术,得到的试样满足机械强度要求。测试了各 NaCl 质量分数下的灵敏度,同时对系统耐久性与响应速率进行

收稿日期:2019-10-09;修回日期:2020-06-09

作者简介:任伟(1978-),男,硕士,讲师,研究方向为电工理论新技术与功能材料制备,通讯联系人, sbxrw@qq.com。

了测定,对该传感器进行了传感能力分析。

## 1 实验

### 1.1 试样制备

NaCl颗粒具备良好的化学稳定性,较易在PDMS中形成良好的分散状态并发生溶解。把含有不同质量分数NaCl颗粒的PDMS置于冰箱内使气泡被充分去除。按照图1所示的试样制备流程,把NaCl颗粒先研磨形成具有特定尺寸的颗粒,再把质量分数不同的颗粒添加至气泡已被去除的PDMS内。再以均匀速率对上述混合物进行0.5 h机械搅拌处理,确保PDMS内形成均匀分散的颗粒,再快速实施甩胶,结束后再把薄膜置于120℃电热板上保持1 h完成薄膜的固化过程,接着从基底上剥下薄膜并保存于烧杯内,采用具备加热功能的磁力搅拌器在50℃下搅拌溶解NaCl颗粒。当薄膜内颗粒完全溶解后,再对其施加外力作用后,将会引起小孔变形,造成薄膜的明显压缩。

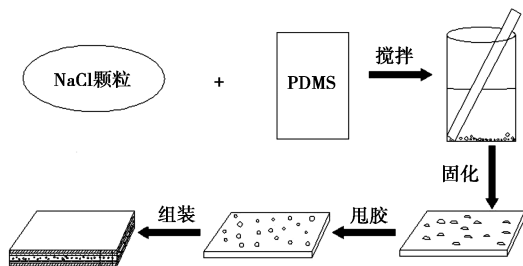


图1 试样制备流程

探讨了传感器灵敏度与NaCl颗粒尺寸之间的关系。将NaCl颗粒依次研磨10、30、60 min,当研磨结束后再对NaCl颗粒和PDMS实施混合,并根据以上步骤完成甩胶、固化与溶解,由此得到粒径不同的多孔PDMS薄膜,之后再制备得到一个不存在特定微观结构的薄膜作为对比试样。

### 1.2 传感器组装

将上述含有微孔结构的复合物薄膜切割成10 mm×10 mm的方形试样,再把PET导电膜切成30 mm×10 mm的矩形试样,之后将PDMS涂在导电膜上。将尺寸为10 mm×10 mm的薄膜置于导电膜之间,再将玻璃板盖到样品上使其受到压力作用后形成良好贴合状态,采用烘箱将试样加热到120℃并保持1 h,组装得到含有不同质量分数NaCl颗粒的微孔传感器。通过人工方式使复合物薄膜发生弯曲使其达到0°角附近的情况下,PET导电薄膜依然具备良好的性能,由此保证上述传感器在工作阶段具备优异的操作灵活性。

在室温下利用B1500A半导体性能测试仪对微结构传感器进行电容测试。设定测试频率为1 MHz,通过HP-5推力计施加载荷,测试量程为5 N。利用JEOL6701扫描电镜表征了薄膜试样的微观组织形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌表征

不同质量分数NaCl颗粒的PDMS薄膜的表面SEM图如图2所示。从图2可知,当颗粒在复合材料薄膜中发生溶解之后生成了大量的小微孔。对比纯PDMS薄膜与含有NaCl颗粒的PDMS薄膜微观形貌特征可以发现,纯PDMS薄膜形成了较为光滑的表面,加入了NaCl颗粒的薄膜则形成了大量的孔隙结构,当NaCl颗粒的质量分数提高后,形成了更多的孔隙,因此通过调节NaCl质量分数来有效控制孔隙率。

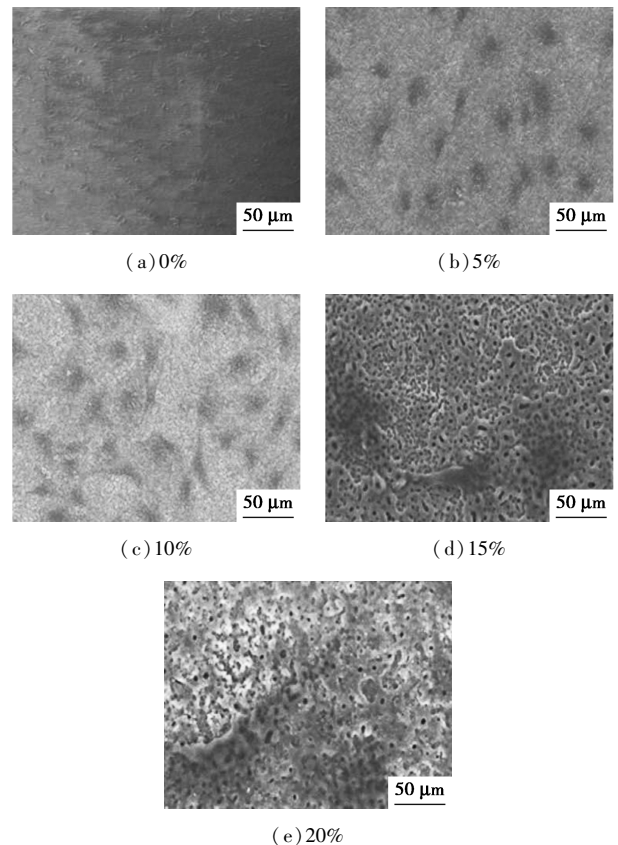
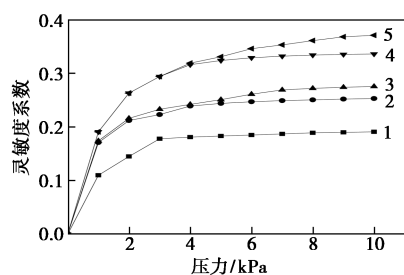


图2 不同质量分数NaCl颗粒的PDMS薄膜表面SEM

### 2.2 灵敏度分析

对传感器进行压力响应测试得到了不同质量分数NaCl颗粒的传感器灵敏度曲线,结果如图3所示。由图3中可以看出,当施加的载荷升高后,传感

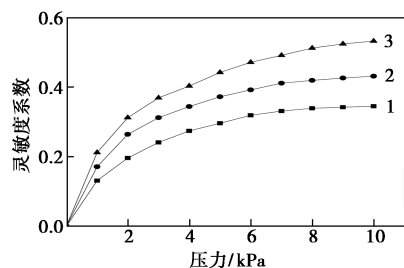
器形成了更大的电容。相对于无孔 PDMS 薄膜传感器的电容测试结果,含有 NaCl 颗粒的多孔 PDMS 薄膜传感器处于 8 kPa 以内的载荷条件下发生了电容的更大改变。其中,无孔 PDMS 薄膜传感器处于 0.35 kPa 以内的压强时灵敏度较低,只能达到  $0.25 \text{ kPa}^{-1}$ ,而超过该压强后则可以获得较高灵敏度,达到  $0.011 \text{ kPa}^{-1}$ 。生成了许多微孔结构的 PDMS 薄膜传感器表现出了更高的灵敏度。对各传感器分别实施电容-压强测试后发现,其灵敏度受微孔数量与分布形态的影响明显。其中,NaCl 颗粒质量分数为 20% 的多孔传感器处于 1.5 kPa 以内压强条件下可以达到的灵敏度是  $0.68 \text{ kPa}^{-1}$ ,相对于无孔 PDMS 薄膜传感器获得了显著改善。同时,当压力增大后,灵敏度减小,不过所有加入了 NaCl 颗粒的传感器由于生成了微孔结构使其获得了比无孔传感器更高的测试灵敏度。



1—纯 PDMS;2—5%;3—10%;4—15%;5—20%

图 3 不同质量分数 NaCl 颗粒的 PDMS 薄膜灵敏度曲线

以 20% 质量分数 NaCl 颗粒添加 PDMS 薄膜为例,对不同研磨时间下制得的复合物薄膜传感器进行灵敏度测试,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看到,当对颗粒进行更长时间研磨后可以得到更小的粒径,从而获得更高的薄膜传感器灵敏度,通过测试发现,经过 NaCl 颗粒制得的 PDMS 薄膜传感器可以达到  $0.72 \text{ kPa}^{-1}$  的最大灵敏度。原因在于当颗粒尺寸减小后,虽然溶解后形成了更小的微孔,但总量更



1—10 min;2—30 min;3—60 min

图 4 不同研磨时间下 20% 质量分数 NaCl 颗粒添加 PDMS 薄膜灵敏度曲线

多,从而更易对膜形成压缩作用。与数量更少的大孔径薄膜相比,这种含有大量小孔径的薄膜结构更有助于提高柔性传感器的测试灵敏度。

### 2.3 响应特性分析

重点分析了纯 PDMS 薄膜和 20% 质量分数 NaCl 颗粒添加 PDMS 薄膜受到载荷作用时发生的电容改变情况,PDMS 薄膜在加载与卸载过程中发生的电容变化情况如表 1 所示。由表 1 中可以看出,NaCl 颗粒添加 PDMS 薄膜发生了更大的电容改变,表明其具备更高的灵敏度。受到 10 Pa 加载作用时,NaCl 颗粒 PDMS 薄膜发生了 0.205 pF 的电容改变,纯 PDMS 薄膜只发生很小的电容改变,只有 0.110 pF。当加载压力达到 40 Pa 的情况下,NaCl 颗粒 PDMS 薄膜电容达到了 0.832 pF。通过对比可知,NaCl 颗粒添加 PDMS 薄膜能够更加精确地感知微小加载压力的变化程度,表明 NaCl 颗粒添加能够促进 PDMS 薄膜对外界压力形成更明显的数值反馈。

表 1 电容随时间变化结果 pF

加载	10 Pa	20 Pa	40 Pa
响应时间 $t/s$	$0 \leq t < 20$	$20 \leq t < 40$	$40 \leq t \leq 60$
纯 PDMS	0.110	0.316	0.506
20% NaCl	0.205	0.586	0.832

对纯 PDMS 薄膜和 20% 质量分数 NaCl 颗粒添加 PDMS 薄膜的传感器的灵敏度系数进行测试,表 2 给出了这两种薄膜的对应响应时间的灵敏度系数结果。由表 2 中可以看出,在同样的响应时间下,NaCl 颗粒添加 PDMS 薄膜的灵敏度系数明显高于纯 PDMS 薄膜,能够满足快速反应的要求,且不会引起响应时间的延长。

表 2 灵敏度系数随时间变化结果 pF

加载	5 Pa	10 Pa	20 Pa
响应时间 $t/s$	$0 \leq t < 4$	$4 \leq t < 8$	$8 \leq t \leq 12$
纯 PDMS	0	0.012	0.018
20% NaCl	0	0.039	0.051

### 2.4 稳定性分析

20% 质量分数 NaCl 颗粒添加 PDMS 薄膜的压力施加与去除迟滞变化曲线如图 5 所示,从图 5 中可以发现,压力施加与去除的迟滞变化曲线基本重合,传感器只存在很低的迟滞,薄膜中孔结构受到压缩后可以充分恢复到最初状态,不存在黏性变化的情况。

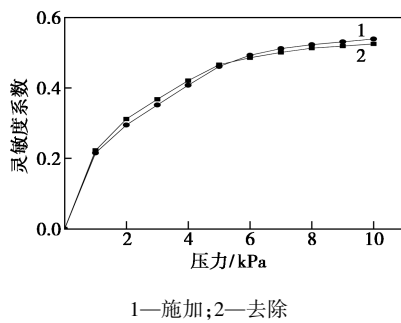


图5 20%质量分数NaCl颗粒添加PDMS薄膜的压力施加与去除迟滞结果

对20%质量分数NaCl颗粒添加PDMS薄膜传感器进行50次弯曲前后的灵敏度评价,其运行稳定性结果如图6所示。由图6中可以发现,传感器实现了基本稳定的灵敏度,弯曲前后灵敏度基本一致。

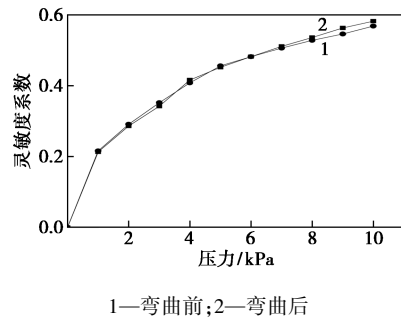


图6 20%质量分数NaCl颗粒添加PDMS薄膜传感器进行50次弯曲前后的稳定性结果

### 3 结论

(1) 纯PDMS薄膜形成较为光滑的表面,加入NaCl颗粒的薄膜则形成大量的孔隙结构,当NaCl颗粒的质量分数提高后,形成更多的孔隙。

(2) NaCl颗粒质量分数为20%的多孔传感器处于1.5 kPa以内压强条件下可以达到的灵敏度是 $0.68 \text{ kPa}^{-1}$ ,相对于无孔PDMS薄膜传感器获得了显著改善。当压力增大后,灵敏度减小。当对颗粒进行更长时间研磨后可以得到更小的粒径,从而获得更高的薄膜传感器灵敏度。

(3) 孔结构能够促进薄膜传感器对外界压力形成更明显的数值反馈。当对传感器施加压力5.0 Pa后,传感器都实现了4 s以内的响应,能够满足快速反应的要求。

(4) 压力施加与去除的迟滞变化曲线基本重合,传感器只存在很低的迟滞。传感器实现了基本稳定的灵敏度,弯曲前后灵敏度基本一致。

### 参考文献

[1] Pang C, Lee C, Suh K Y. Recent advances in flexible sensors for

wearable and implantable devices [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(3): 1429-1441.

[2] Zang Y, Zhang F, Di C A, et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications [J]. Materials Horizons, 2015, 2(2): 25-59.

[3] Xia X, Chen J, Guo H, et al. Embedding variable micro-capacitors in polydimethylsiloxane for enhancing output power of triboelectric nanogenerator [J]. Nano Research, 2017, 10(1): 1-11.

[4] Pang C, Koo J H, Nguyen A, et al. Highly skin-conformal microhair sensor for pulse signal amplification [J]. Advanced Materials, 2015, 27(4): 634-640.

[5] Luo S, Liu T. SWCNT/graphite nanoplatelet hybrid thin films for self-temperature-compensated, highly sensitive, and extensible piezoresistive sensors [J]. Advanced Materials, 2013, 25(39): 5650-5657.

[6] Liao X, Liao Q, Yan X, et al. Flexible and highly sensitive strain sensors fabricated by pencil drawn for wearable monitor [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(16): 2395-2401.

[7] Jung S, Kim J H, Kim J, et al. Reverse-micelle-induced porous pressure-sensitive rubber for wearable human-machine interfaces [J]. Advanced Materials, 2014, 26(28): 4825-4830.

[8] Nam S H, Jeon P J, Min S W, et al. Highly sensitive non-classical strain gauge using organic Heptazole thin-film transistor circuit on a flexible substrate [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(28): 4413-4419.

[9] Wang X, Zhang H, Yu R, et al. Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process [J]. Advanced Materials, 2015, 27(14): 2324-2331.

[10] Yeom C, Chen K, Kiriya D, et al. Large-area compliant tactile sensors using printed carbon nanotube active-matrix backplanes [J]. Advanced Materials, 2015, 27(9): 1561-1566.

[11] Wang X, Gu Y, Xiong Z, et al. Silk-molded flexible, ultrasensitive, and highly stable electronic skin for monitoring human physiological signals [J]. Advanced Materials, 2014, 26(9): 1336-1342.

[12] Tee Benjamin C K, Chortos Alex, Dunn Roger R, et al. Tunable flexible pressure sensors using microstructured elastomer geometries for intuitive electronics [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 24(34): 5427-5434.

[13] Li T, Luo H, Qin L, et al. Flexible capacitive tactile sensor based on micropatterned dielectric layer [J]. Small, 2016, 12(36): 5042-5048.

[14] Harada S, Kanao K, Yamamoto Y, et al. Fully printed flexible fingerprint-like three-axis tactile and slip force and temperature sensors for artificial skin [J]. ACS Nano, 2014, 8(12): 12851-12857.

[15] Rana A, Roberge J P, Duchaine V. An improved soft dielectric for a highly sensitive capacitive tactile sensor [J]. IEEE Sensors Journal, 2016, 16(22): 7853-7863.

[16] Saberi A A. Recent advances in percolation theory and its applications [J]. Physics Reports, 2015, 578(1): 1-32.

[17] Li X, Yang T, Yang Y, et al. Strain sensors: Large-area ultrathin graphene films by single-step marangoni self-assembly for highly sensitive strain sensing application (Adv. Funct. Mater. 9/2016) [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(9): 1488-1488.

[18] Bae G Y, Pak S W, Kim D, et al. Linearly and highly pressure-sensitive electronic skin based on a bioinspired hierarchical structural array [J]. Advanced Materials, 2016, 28(26): 5300-5306.

[19] Cui J, Duan J, Zhang B, et al. Flexible pressure sensor with a "V-type" array microelectrode on a grating PDMS substrate [J]. Sensor Review, 2016, 36(4): 397-404. ■