



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103616097 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201310500417. X

(22) 申请日 2013. 10. 22

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市经济技术开发区  
长江西路 66 号

(72) 发明人 张冬至 童俊 刘哲

(51) Int. Cl.

G01L 1/16(2006. 01)

G01B 7/30(2006. 01)

A61B 5/00(2006. 01)

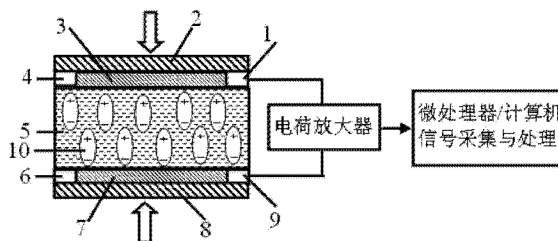
权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种柔性薄膜触觉传感器件及其制作方法

(57) 摘要

本发明涉及一种柔性薄膜触觉传感器,由电活性聚合物薄膜基体、碳纳米管复合薄膜电极层、电极引线、聚酰亚胺薄膜保护层构成。碳纳米管复合薄膜是由碳纳米管和聚电解质构成的多层网络状薄膜,采用静电诱导自组装方法在电活性聚合物薄膜基体上下两表面制作成对柔顺电极层,周边电极锚区经金属电极引线与电荷放大器连接于一体构成触觉传感器件,由微处理器或计算机实现电信号的采集、存储、显示与处理。本发明紧密粘贴于被测物体表面即可测量其触觉感知特性,具有可裁剪为任意形状、稳定可靠、可挠性好、快速响应等特点。



1. 一种柔性薄膜触觉传感器件,其特征在于由电活性聚合物薄膜基体、碳纳米管复合薄膜电极层、电极锚区、聚酰亚胺薄膜保护层构成,采用静电诱导自组装方法在电活性聚合物薄膜基体上下表面制作碳纳米管复合薄膜作为成对柔顺电极层,形成三明治结构柔性薄膜,周边电极锚区经金属电极引线与电荷放大器连接于一体构成触觉传感器件,将该器件紧密贴合于被测物体表面即可用于触觉感知的传感测量。

2. 根据权利要求1所述的柔性薄膜触觉传感器件,其特征在于所述薄膜传感器件是以电活性聚合物薄膜为柔性基体,包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚四氟乙烯-全氟丙基乙烯基醚、聚四氟乙烯-六氟丙烯、及其以聚四氟乙烯为基的偏氟、四氟乙烯和六氟丙烯三元共聚物,或者上述聚合物复合薄膜。

3. 根据权利要求1所述的柔性薄膜触觉传感器件,其特征在于所述碳纳米管复合薄膜电极层被覆于电活性聚合物基体上下两表面。

4. 根据权利要求1所述的柔性薄膜触觉传感器件,其特征在于所述碳纳米管复合薄膜电极层是采用静电诱导自组装方法构筑的聚电解质/碳纳米管网络层状薄膜,其厚度可通过自组装层数实现纳米级可控,单层厚度为3-6纳米,薄膜层界面衔接牢固稳定,不易脱落。

5. 根据权利要求1所述的柔性薄膜触觉传感器件,其特征在于所述三明治结构柔性薄膜可裁剪为任意形状,而且透光率达80%以上。

6. 根据权利要求1所述的柔性薄膜触觉传感器件,其特征在于所述周边电极锚区采用铆接或粘贴导电金属箔,或涂布导电胶方式,或标准丝网印刷工艺制作,和碳纳米管复合薄膜电极层电学连接,成对引出。

7. 根据权利要求1所述的柔性薄膜触觉传感器件,其特征在于所述碳纳米管复合薄膜电极层表面涂覆一层聚酰亚胺薄膜,在热板75℃烘干处理5分钟,用于作为柔性绝缘保护层。

8. 根据权利要求1所述的柔性薄膜触觉传感器件,其特征在于所述碳纳米管复合薄膜电极层经电极锚区与电荷放大器连接,将高阻抗信号输入转化为低阻抗信号输出,由微处理器或计算机实现电信号的采集、存储、显示与处理。

9. 根据权利要求1所述的柔性薄膜触觉传感器件,其特征在于所述碳纳米管复合薄膜电极制备方法包括以下步骤:

(1) 采用5M NaOH溶液于50℃下浸泡电活性聚合物薄膜基体15分钟;

(2) 配置聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)溶液和聚4-苯乙烯磺酸(PSS)溶液浓度分别为15mg/L和3mg/L,碳纳米管溶液浓度为0.25mg/ml;

(3) 在聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液中浸泡上述基体10-15分钟,取出,去离子水清洗2-3分钟,吹干;

(4) 在聚4-苯乙烯磺酸溶液中浸泡上述基体10-15分钟,取出,去离子水清洗2-3分钟,吹干;

(5) 重复步骤(3)和(4)一次;

(6) 在聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液中浸泡上述基体10-15分钟,取出,去离子水清洗2-3分钟,吹干;

(7) 在碳纳米管溶液中浸泡上述基体15-20分钟,取出,去离子水清洗2-3分钟,吹干;

(8) 重复步骤(6)和(7) 5-10次；

(9) 将上述制备的薄膜在真空干燥箱 50℃处理 2-5 小时,得到碳纳米管复合薄膜电极。

## 一种柔性薄膜触觉传感器件及其制作方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种触觉传感器件及其制备方法,具体是涉及一种基于碳纳米管/电活性聚合物薄膜的柔性触觉传感器件。

### 背景技术

[0002] 触觉感知传感器在传感器领域具有重要的影响力和广泛的应用背景,对机器人电子肌肤、特殊人群医疗保健、健康监控、训练量化等方面具有至关重要的意义。随着微电子技术和各种敏感材料的出现,已经提出多种多样的触觉感知传感器,但大都处于实验室阶段。当前应用广泛的硅基触觉传感器价格昂贵,缺乏柔顺性,形状单一,加工需要昂贵的仪器和高净化环境,生物兼容性差。相对而言,柔性聚合物有许多优势,包括高柔性,可以大幅度弯曲,生物兼容性强等。因此,选择柔性材料制备触觉感知传感器备受关注。日本东京大学 Someya T 等 [Proc. Natl. Acad. Sci. 2004, 101, 9966] 报道了一种基于有机场效应管和导电聚合物的触觉传感器。采用有机场效应管代替传统的电子元件,而且有机元件电路具有其固有的柔性和便宜的成本,可提供一种理想的实现具有实用价值的人造皮肤的解决途径。国立台湾大学的 Cheng M-Y 等 [J. Micromech. Microeng. 2009, 19, 115001] 报道了一种带有浮动电极的电容式柔性触觉传感器阵列,可以作为人造皮肤用于机器人感知技术。

[0003] 电活性聚合物作为一种新型高分子智能材料,因其独特的电学及机械性能而在智能传感、生物医疗、健康监控等领域的应用需求日益高涨。在电活性聚合物表面施加压力作用时因内部电畴的电偶极矩压缩而在其表面上产生电荷极化,可用于制作压电传感器和能量收集器等。反之,电活性聚合物在施加电场作用下产生弯曲、收缩、膨胀等形变并产生力学响应,可用于实现压电执行器和谐振器等。该类材料具有非常卓越的柔韧性,具有较高的机电转换效率,易于成形且不易疲劳损坏。以高分子聚合物为主要结构材料,不仅重量轻、能耗低,生物兼容性优于半导体材料,而且加工工艺不需使用半导体加工设备,制造成本较低,是未来新一代柔性传感器件发展的一个重要方向。随着小型化及可穿戴、可折叠柔性电子器件概念的提出,在电活性聚合物薄膜上下表面制备柔性电极作为传感元件,尤其适用于可穿戴织物、环境监测和人体运动监测等领域。自日本科学家 S. Iijima 发现碳纳米管 (CNTs) 以来,因其具有  $1000\text{--}10000\text{S/cm}$  的高电导系数,载流子容量达  $10^9\text{Acm}^{-2}$ ,拉伸强度在  $60\text{GPa}$  以上,成为制备柔性电极薄膜的理想材料。碳纳米管薄膜制备大多采用化学气相沉积法 (CVD),在衬底表面生长碳纳米管,而后在上面制备电极;其它方法还有涂覆法和喷墨打印法,即先在衬底上制作电极,而后将碳纳米管溶液涂覆或打印到电极之间。CVD 方法要在高温下加入催化剂生长,工序复杂,同时效率低,设备依赖性强,不适用于电活性聚合物薄膜基体。涂覆法和喷墨打印法克服了 CVD 方法的缺陷,但薄膜制备的均匀性差,碳纳米管与电极间的接触不牢固,涂布或打印区域选择性也难以精确控制。本发明采用静电诱导自组装方法在电活性聚合物薄膜基体上下表面制备碳纳米管复合薄膜作为成对柔顺电极层,形成三明治结构柔性薄膜,周边电极锚区经金属电极引线与电荷放大器连接于一体

构成触觉传感器件,将该器件紧密贴合于被测物体表面即可用于触觉感知的传感测量,具有可裁剪为任意形状、结构简单、快速响应等特点。

### 发明内容

[0004] 本发明针对触觉传感器件制备方法上的不足,构造了一种柔性薄膜触觉传感器件,由电活性聚合物薄膜基体、碳纳米管复合薄膜电极层、电极锚区、聚酰亚胺薄膜保护层构成,采用静电诱导自组装方法在电活性聚合物薄膜基体上下表面制作碳纳米管复合薄膜作为成对柔顺电极层,形成三明治结构柔性薄膜,周边电极锚区经金属电极引线与电荷放大器连接于一体构成触觉传感器件,将该器件紧密贴合于被测物体表面即可用于触觉感知的传感测量。

[0005] 所述柔性薄膜传感器件是以电活性聚合物薄膜为柔性基体,包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚四氟乙烯-全氟丙基乙烯基醚、聚四氟乙烯-六氟丙烯、及其以聚四氟乙烯为基的偏氟、四氟乙烯和六氟丙烯三元共聚物,或者上述聚合物复合薄膜。

[0006] 所述碳纳米管复合薄膜电极层被覆于电活性聚合物基体上下两表面。

[0007] 所述碳纳米管复合薄膜电极层是采用静电诱导自组装方法构筑的聚电解质/碳纳米管网络层状薄膜,其厚度可通过自组装层数实现纳米级可控,单层厚度为3-6纳米,薄膜层界面衔接牢固稳定,不易脱落。

[0008] 所述三明治结构柔性薄膜可根据需要裁剪为任意形状,而且透光率达80%以上。

[0009] 所述电极锚区采用铆接或粘贴导电金属箔,或涂布导电胶方式,或标准丝网印刷工艺制作,和碳纳米管复合薄膜电极层电学连接,成对引出。

[0010] 所述碳纳米管复合薄膜电极层表面涂覆一层聚酰亚胺薄膜,在热板75℃烘干处理5分钟,用于作为柔性绝缘保护层。

[0011] 所述碳纳米管复合薄膜电极层经电极锚区与电荷放大器连接,将高阻抗信号输入转化为低阻抗信号输出,由微处理器或计算机实现触觉电信号的采集、存储、显示与处理。

[0012] 所述碳纳米管复合薄膜电极制备方法如下:采用5M NaOH溶液于50℃下浸泡电活性聚合物薄膜15分钟后,浸入10mg/L的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)溶液,进行PDDA的自组装,10-15分钟后取出用去离子水冲洗2-3分钟,吹干;再浸入2mg/L的聚4-苯乙烯磺酸(PSS)溶液进行PSS的自组装,10-15分钟后取出用去离子水冲洗2-3分钟,吹干,操作重复一次。然后浸入15mg/L的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)溶液,进行PDDA的自组装,10-15分钟后取出用去离子水冲洗2-3分钟,吹干后浸入碳纳米管溶液进行沉积自组装,15-20分钟后取出用去离子水冲洗2-3分钟,吹干,操作重复5-10次,至此可得到聚电解质/碳纳米管薄膜,最后在真空干燥箱50℃下处理2-5小时。

[0013] 所述聚二烯丙基二甲基氯化铵为聚阳离子溶液,聚4-苯乙烯磺酸为聚阴离子溶液。

[0014] 所述碳纳米管溶液为羧基化碳纳米管分散液,浓度0.25mg/ml,粒子带有负电荷。

[0015] 本发明利用静电诱导自组装方法制备了一种碳纳米管/电活性聚合物薄膜传感器件,提供了一种粘贴于被测物体表面即可测量其触觉感知特性的器件,具有可裁剪为任意形状、稳定可靠、可挠性好、快速响应等特点。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明实施例的结构组成示意图,其中1、4为器件上表面周边电极锚区,6、9为器件下表面周边电极锚区,2、8为聚酰亚胺柔性绝缘保护层,3、7为碳纳米管复合薄膜电极层,5为电活性聚合物薄膜,10为电活性聚合物薄膜5内部随机分布的电畴。

[0017] 图2为本发明实施例在触觉应力作用下的测量原理图,其中1、4为器件上表面周边电极锚区,6、9为器件下表面周边电极锚区,2、8为聚酰亚胺柔性绝缘保护层,3、7为碳纳米管复合薄膜电极层,5为电活性聚合物薄膜,10为在触觉应力作用下电活性聚合物薄膜5内部极化取向一致的电畴。

[0018] 图3为碳纳米管复合薄膜电极的制备工艺流程图。

[0019] 图4为碳纳米管复合薄膜在扫描电子显微镜(SEM)观察下的微观形貌。

[0020] 图5为本发明实施例在仿生机械手指不同弯曲角度下的输出电压响应曲线。

[0021] 图6为本发明实施例用于脉搏测量时的输出电压响应曲线。

## 具体实施方式

[0022] 以下实施例将结合附图对本发明作进一步说明。

[0023] 参见图1,本发明实施例设有电活性聚合物薄膜5、碳纳米管复合薄膜电极层3和7、聚酰亚胺柔性绝缘保护层2和8、器件表面周边电极锚区1、4、6和9。本发明实施例为三明治结构,在无触觉或运动压力作用下,电活性聚合物薄膜内部电畴10随机分布,相互抵消,表面电极层没有电荷产生。

[0024] 本发明实施例在触觉或应力作用下,如图2所示,电活性聚合物薄膜内部电畴10分布取向一致,碳纳米管复合薄膜电极层上下表面产生异性电荷,经电荷放大器将高阻抗信号输入转化为低阻抗信号输出,由微处理器或计算机对触觉或运动应力下产生的电信号进行采集、存储、显示与处理。

[0025] 本发明实施例的碳纳米管复合薄膜电极制备工艺如图3所示,采用5M NaOH溶液于50℃下浸泡电活性聚合物薄膜15分钟后,浸入10mg/L的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)溶液,进行PDDA的自组装,10分钟后取出用去离子水冲洗2分钟,吹干;再浸入2mg/L的聚4-苯乙烯磺酸(PSS)溶液进行PSS的自组装,10分钟后取出用去离子水冲洗2分钟,吹干,操作重复一次。然后浸入15mg/L的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)溶液,进行PDDA的自组装,10分钟后取出用去离子水冲洗2分钟,吹干后浸入碳纳米管溶液进行沉积自组装,15分钟后取出用去离子水冲洗2分钟,吹干,操作重复5次,至此可实现电活性聚合物薄膜上下双表面被覆聚电解质/碳纳米管薄膜,最后在真空干燥箱50℃下处理3小时。上述电极制备工艺不依赖特定的设备,且具有工艺简单、方法灵活、易于操作等突出优势。

[0026] 采用扫描电子显微镜对本发明实施例中的碳纳米管复合薄膜微观形貌进行观察,观察结果如图4所示,碳纳米管在自组装多层薄膜中以碳纳米管束的形式均匀分布,并在聚合物基质中形成致密结构、强结合力、高纯度的随机碳纳米管网络。

[0027] 将本发明实施例平整贴附在仿生机械手的指关节处,当机械手指弯曲时,本发明薄膜传感器件受应力作用在上下电极表面产生等量的异性电荷,经电荷放大器检测到输出电压,图5为本发明薄膜传感器件在不同的仿生机械手指弯曲角度(15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°)下的输出电压响应曲线,本发明实施例的输出电压峰值与机械手指弯曲

角度具有较好的线性关系。

[0028] 根据中医切脉的方法,将本发明实施例粘贴在手腕部位用于采集脉搏信号,在脉搏信号压力作用下,本发明薄膜传感器件上下电极表面产生等量的异性电荷,此电荷信号经引线引出后经电荷放大器处理后,由微处理器进行采集。本发明实施例在脉搏测量时的响应曲线如图 6 所示,对脉搏信号检测具有响应迅速,采集准确、高灵敏度的特点。

[0029] 以上结合附图对本发明的具体实施方式作了说明,但这些说明不应被理解为对本发明保护范围的限制,任何在本发明权利要求基础上的改动都是本发明的保护范围。

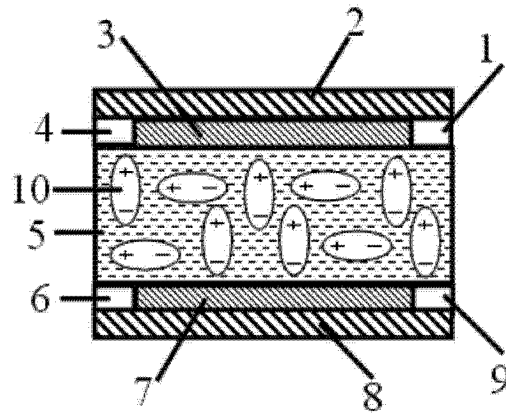


图 1

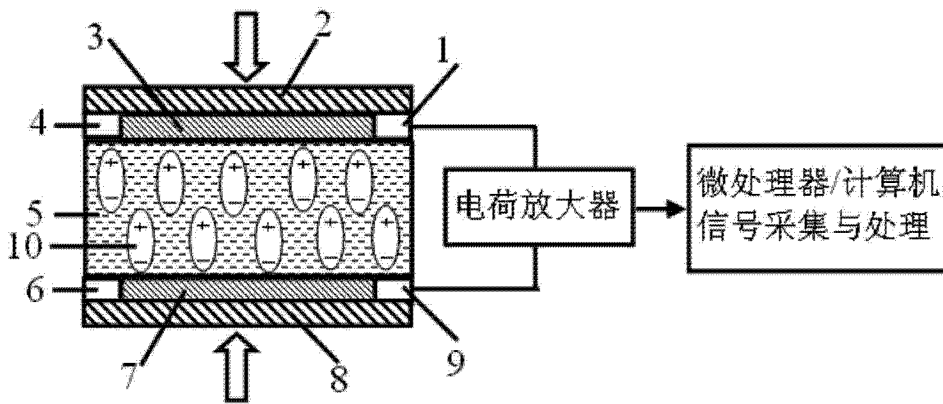


图 2

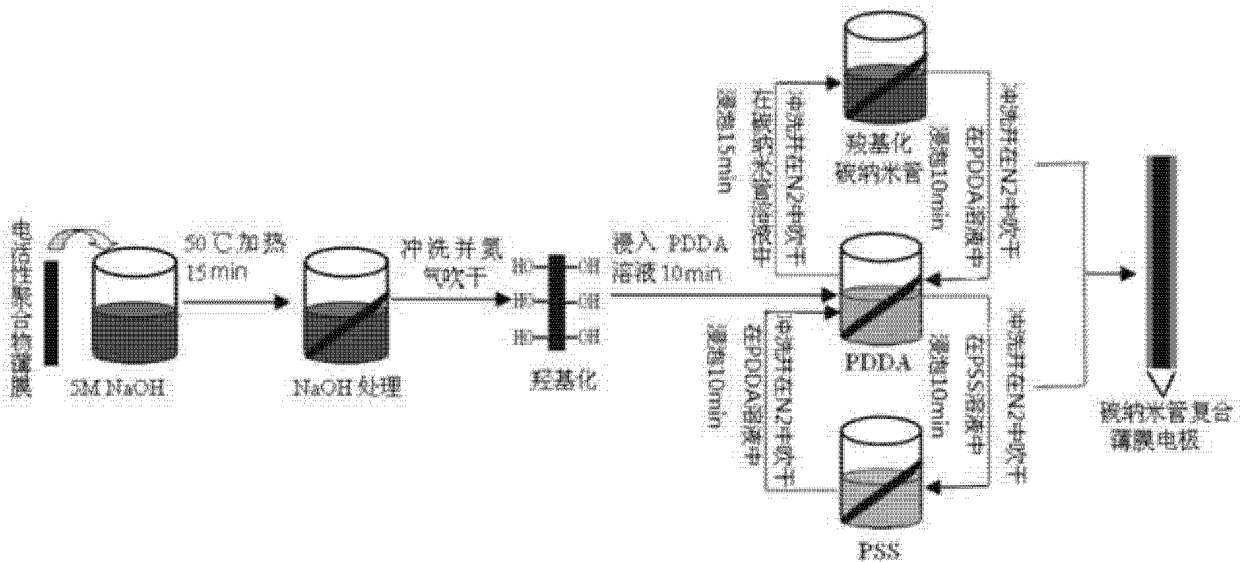


图 3

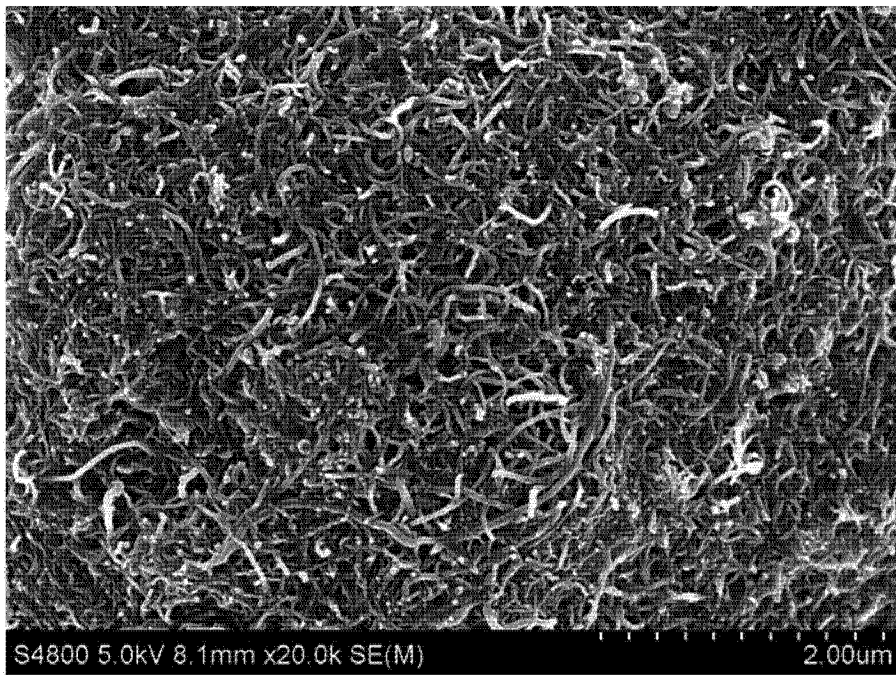


图 4

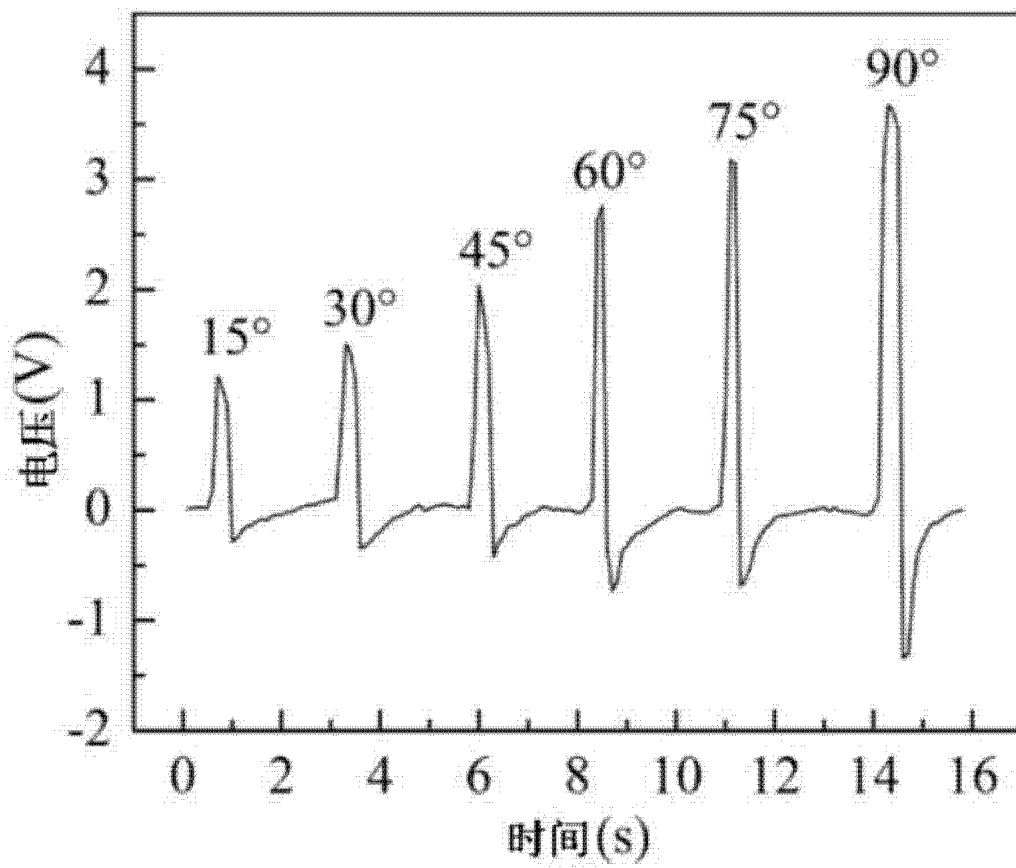


图 5

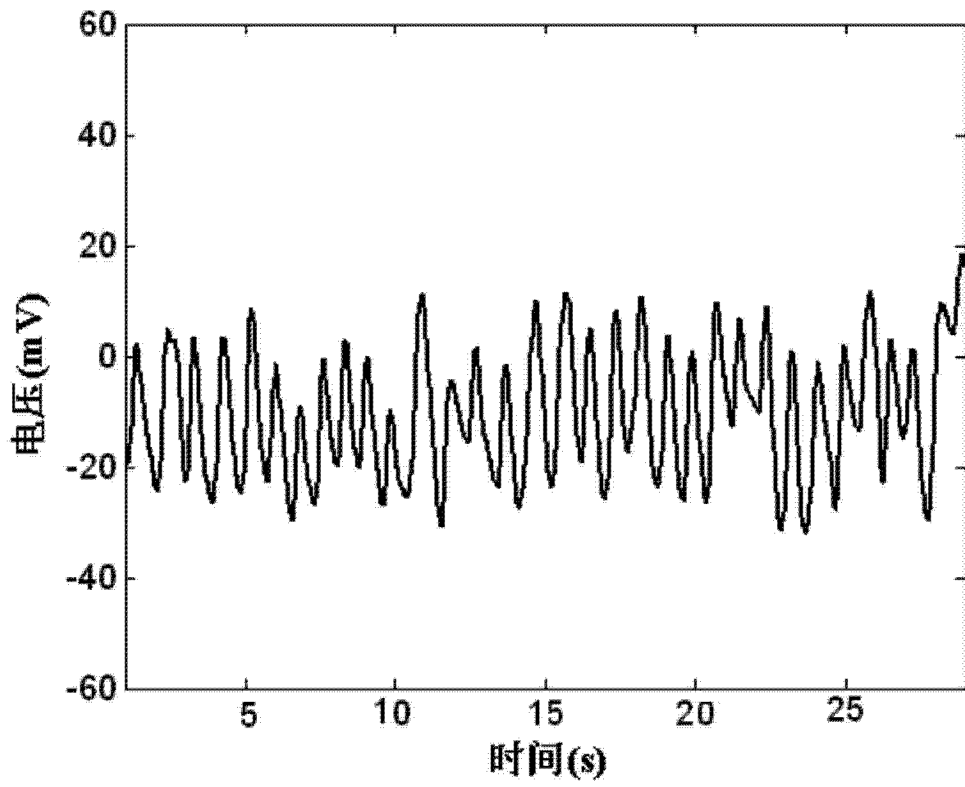


图 6

专利名称(译)	一种柔性薄膜触觉传感器及其制作方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN103616097A</a>	公开(公告)日	2014-03-05
申请号	CN201310500417.X	申请日	2013-10-22
[标]申请(专利权)人(译)	中国石油大学(华东)		
申请(专利权)人(译)	中国石油大学(华东)		
当前申请(专利权)人(译)	中国石油大学(华东)		
[标]发明人	张冬至 童俊 刘哲		
发明人	张冬至 童俊 刘哲		
IPC分类号	G01L1/16 G01B7/30 A61B5/00		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及一种柔性薄膜触觉传感器，由电活性聚合物薄膜基体、碳纳米管复合薄膜电极层、电极引线、聚酰亚胺薄膜保护层构成。碳纳米管复合薄膜是由碳纳米管和聚电解质构成的多层网络状薄膜，采用静电诱导自组装方法在电活性聚合物薄膜基体上下两表面制作成对柔顺电极层，周边电极锚区经金属电极引线与电荷放大器连接于一体构成触觉传感器器件，由微处理器或计算机实现电信号的采集、存储、显示与处理。本发明紧密粘贴于被测物体表面即可测量其触觉感知特性，具有可裁剪为任意形状、稳定可靠、可挠性好、快速响应等特点。

