

文章编号: 1671-7449(2024)05-0467-07

# 基于MXene/RGO复合材料的具有多孔压力敏感结构的柔性可穿戴传感器

张磊<sup>1,2</sup>, 张晓海<sup>1,2</sup>, 赵强<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学 微纳器件与系统教育部重点实验室, 山西 太原 030051;  
2. 中北大学 动态测试技术省部共建国家重点实验室, 山西 太原 030051)

**摘要:** 随着微电子技术与柔性智能电子的快速发展, 二维材料因其独特的层状结构, 在柔性电子领域具有良好的应用潜力。MXene由于具有良好的导电性与较高的亲水性, 在柔性传感领域引起了广泛关注。然而, 纯MXene层间距离有限, 在压力传感领域受到极大限制。故提出了一种快速发泡技术来实现多孔结构的制备。采用多孔结构的MXene/RGO复合材料作为压力敏感材料, 并设计了叉指电极作为传感器的电极引线层, 构建了压力传感器。实验结果表明, 该传感器具有优异的压力敏感性能, 其检测范围可达到0~1.7 MPa, 最大传感器灵敏度达到 $0.556 \text{ kPa}^{-1}$ , 快速响应时间以及释放时间分别为82 ms和63 ms, 且具有良好的稳定性( $\geq 1800$ 次循环)。同时, 在应用研究中表明该压力传感器在人体运动监测、人机交互、医疗监测等领域均具有广泛的应用前景。

**关键词:** MXene; 多孔结构; 柔性传感器; 压力监测

**中图分类号:** TP212

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1671-7449.2024069

**引用格式:** 张磊, 张晓海, 赵强. 基于MXene/RGO复合材料的具有多孔压力敏感结构的柔性可穿戴传感器[J]. 测试技术学报, 2024, 38(5): 467-473.

ZHANG Lei, ZHANG Xiaohai, ZHAO Qiang. Flexible wearable sensor with porous pressure-sensitive structure based on MXene/RGO composites[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2024, 38(5): 467-473.

## Flexible Wearable Sensor with Porous Pressure-Sensitive Structure Based on MXene/RGO Composites

ZHANG Lei<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiaohai<sup>1,2</sup>, ZHAO Qiang<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Micro and Nano Devices and Systems, Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. State Key Laboratory of Dynamic Testing Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** With the rapid development of microelectronics technology and flexible intelligent electronics, two-dimensional materials have good application potential in the field of flexible electronics due to their unique layered structure. In particular, MXene has attracted a lot of attention in the field of flexible sensing due to its good electrical conductivity and high hydrophilicity. However, pure MXene is extremely limited in the field of pressure sensing due to its limited interlayer distance. In this study, a rapid foaming

收稿日期: 2024-05-23

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(J2022-V-0005-0031); 国家自然科学基金资助项目(52105594); 山西省重点研发计划资助项目(20210302124274)

作者简介: 张磊(1991-), 男, 讲师, 博士, 主要从事微纳传感器研究。E-mail: 20210022@nuc.edu.cn。

technique was proposed to realize the preparation of porous structures. The pressure sensor was constructed by using the porous MXene/RGO composite material as the pressure-sensitive material, and the interdigitated electrode was designed as the electrode lead layer of the sensor. The experimental results show that the sensor has excellent pressure sensitivity performance, its detection range can reach 0~1.7 MPa, the maximum sensor sensitivity can reach  $130 \text{ kPa}^{-1}$ , and the fast response time and release time are 82 ms and 63 ms, respectively, and it has good stability ( $\geq 1800$  cycles). At the same time, the application research shows that the pressure sensor has a wide range of application prospects in the fields of human motion monitoring, human-computer interaction, and medical monitoring.

**Key words:** MXene; porous structure; flexible sensors; pressure monitoring

## 0 引言

随着柔性电子技术、纳米技术及人工智能技术的迅速发展,可穿戴传感器引起了越来越多的关注。其中,柔性压力传感器<sup>[1]</sup>尤其引人注目,它能够有效地把外部的物理信号转化为多种电信号形式。具体来说,它可以将压力信号转换为压阻式<sup>[2]</sup>、电容式<sup>[3]</sup>、摩擦电式<sup>[4]</sup>以及压电式<sup>[5]</sup>等不同种类的传感器信号。其中,压阻式压力传感器因其信号采集方便、结构简单、成本低等优点而受到广泛关注。然而,现有的传感器仍面临诸多挑战,比如传感器的生物相容性差、灵敏度低、稳定性差等问题,因此,开展具有高灵敏度、高线性度以及宽量程、曲面共形特性的传感器研究具有重要意义。

近期,二维材料的发现促进了柔性传感器的发展,制备具有优异性能的敏感层材料是当今传感器的研究热点。MXene是一种具有优异金属导电性及亲水性的新型二维材料,MXene特有的层间结构使其在外力作用下,具有良好的电子通道变化<sup>[6]</sup>。然而,有限且易于自堆叠的MXene层,导致层间电子通道在压力作用下变化很小,因此,增加层间间距可以充分利用MXene优异的金属表面性能。

目前,研究人员在增加层间距方面通常采用层间复合材料<sup>[7]</sup>或将二维材料附着于微结构表面<sup>[8]</sup>的方法。然而,MXene与其他材料的相容性问题以及复杂的制备流程,阻碍了传感器性能的进一步提升。压敏材料具有丰富的多孔网络结构和卓越的机械性能,大多轻质且稳定,被视为压力传感器敏感层的理想选择<sup>[9]</sup>。然而,传统的多孔网络结构制造过程难以实现结构的精确调控,且涉及复杂的工艺和循环步骤<sup>[10]</sup>。因此,迫切需要对多孔网络结构的压敏材料制备技术进行创新改进,以实现对其结构的精准控制。

本文提出了一种还原处理氧化石墨烯片的气体发泡方法来构建层间可调谐MXene多孔结构压敏材料。丰富的层间结构在压力作用下产生最大的电子通道,可以最大限度地提高MXene的性能,从而提高压力传感器的传感综合性能。

## 1 敏感材料制备与表征

### 1.1 敏感材料制备

高纯度  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉末( $\geq 400$ 目),购买自莱州凯烯陶瓷材料公司。硝酸钠(麦克林试剂);石墨粉(国药西陇科学);高锰酸钾(河南华凯生物科技公司);化学试剂LiF和HCl购自Sigma-Aldrich。所有实验用水都通过过滤系统(Millipore, France)。

#### 1.1.1 MXene的制备

首先将1g的LiF与20mL的HCl(6mol/L)混合并搅拌5min以生成氢氟酸(HF)溶液;其次,将1g的 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 粉末缓慢加入HF溶液中;然后在40℃的恒温环境下持续磁力搅拌30h;接着使用去离子水反复洗涤最终反应的混合物,直至上清液pH值达到6。随后将洗净后的沉淀物稀释在去离子水中,在Ar气流下的冰浴中超声处理2h。最后将上述溶液在3500r/min转速下离心30min,收集上清液作为最终的MXene纳米片分散液。

#### 1.1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

首先将0.5g硝酸钠加入23mL浓硫酸中,并搅拌均匀,再加入1g石墨粉,持续搅拌。然后取3g高锰酸钾粉末缓慢加到上述溶液,在冰浴中搅拌2.5h。在冰浴搅拌过程中,逐滴加入46mL去离子水。随后,将上述混合物在35℃下搅拌4h。然后在98℃的恒温条件下搅拌15min,将300mL的 $\text{H}_2\text{O}_2$ (3wt%)加入到上述溶液中,搅拌均匀后静置24h。沉淀物用稀盐酸(3wt%)和去离子水离心多次,直到其成为粘性溶液。

### 1.1.3 复合压敏材料的制备

1) 将 MXene 分散液和 GO 溶液均稀释至 5 mg/mL, 取 3 mL 的 MXene 分散液和 GO 溶液混合, 磁力搅拌 2 h 后, 超声分散 10 min, 使其混合更加均匀。然后通过真空辅助抽滤的方法排干 MXene/GO 混合溶液中的水分, 并将其转移至无水乙醇中, 剥离掉滤纸后等待使用, 如图 1 所示。

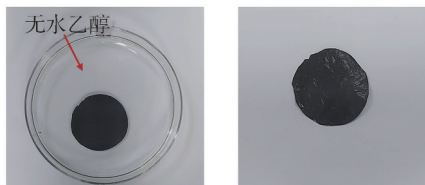


图 1 复合压敏材料实物图

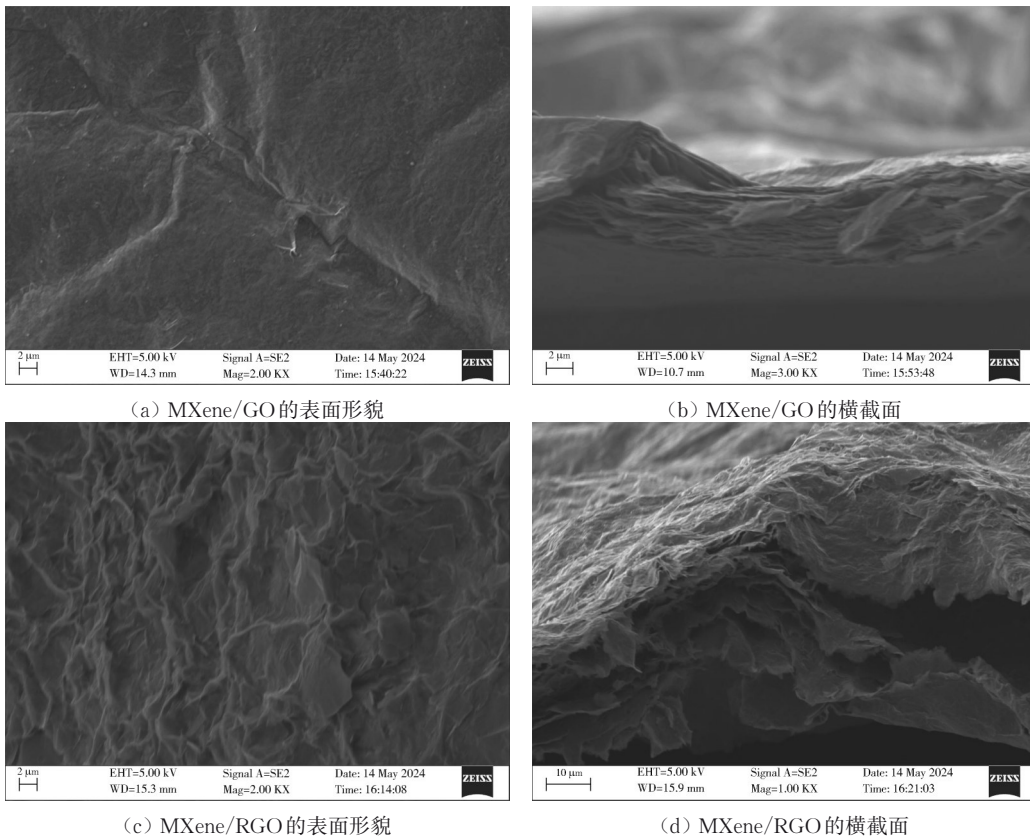
Fig. 1 Physical diagram of composite pressure-sensitive materials

2) 将制备的 MXene/GO 复合压敏材料从无水乙醇中取出, 并在真空环境下干燥。然后, 将复合膜浸泡在 10 wt% 抗坏血酸溶液中, 在 90 °C

的烤箱中放置 1 h, 保证复合材料中的 GO 均被氧化。待反应完成后, 多孔结构的 MXene/还原氧化石墨烯(MXene/RGO)就被成功制备。

### 1.2 敏感材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM)分别对MXene/GO、MXene/RGO复合压敏材料的表面及横截面进行表征, 如图 2 所示。从图 2(a)~图 2(b)中可以清晰地看出 MXene/GO 复合压敏材料表面形貌较为平整, 并存在有序的层状堆叠结构, 从而证明 MXene/GO 薄膜的成功制备。随后, 复合压敏材料中的 GO 被氧化后, MXene/RGO 复合压敏材料表面形成较为凹凸的类砂纸形貌, 并且有序的层状堆叠结构被打开形成多孔结构。如图 2(c)~图 2(d)所示, MXene/RGO 复合压敏材料具有明显且大小不等的孔隙结构, 使其具有丰富的层间网络结构, 为受压时提供了丰富的导电通路。



(a) MXene/GO 的表面形貌  
(c) MXene/RGO 的表面形貌

(b) MXene/GO 的横截面  
(d) MXene/RGO 的横截面

图 2 传感器复合压敏材料的扫描电镜图

Fig. 2 SEM image of a sensor's composite pressure-sensitive material

## 2 传感器的制备与测试

### 2.1 传感器工作原理

压阻式压力传感器的工作机理等效电路

如图 3 所示, 当传感器受到负载, 其电阻发生改变<sup>[11]</sup>。传感器总电阻( $R_t$ )的表达式如下所示

$$R_t = R_c + R_s, \tag{1}$$

式中:  $R_c$  为叉指电极与压敏材料之间的接触电阻;  $R_s$  为多孔结构的 MXene/RGO 复合压敏材料的电

阻,其中 $R_s$ 起主导作用。

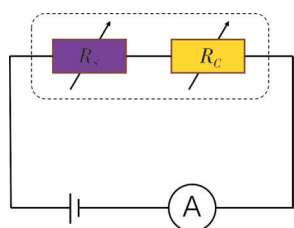


图3 压力传感器的等效电路图

Fig. 3 Equivalent circuit diagram of pressure sensor

压敏材料的工作原理如图4所示,通过还原处理氧化石墨烯片时的气体发泡方法,使致密层状MXene/GO复合材料形成丰富的层间网络结构,为其在受压时提供了丰富的电子通道。在柔性压力传感器受到外界负载时,多孔结构的压敏材料中MXene片之间的距离缩小并彼此重叠,形成隧道结构,电子得以轻松穿过纳米层,导致电阻降低、电流增加<sup>[12]</sup>。

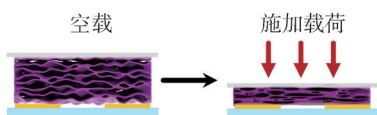


图4 传感器工作原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of sensor working mechanism

## 2.2 传感器的制备

首先进行传感器电极的制备,将聚酰亚胺(PI)薄膜裁剪成尺寸合适的大小。利用丙酮、乙醇和去离子水依次对该PI薄膜进行3次清洗。随后,对PI薄膜进行10 min的氧等离子体清洗和干燥处理,以实现疏水效果。最后,使用纳米材料沉积喷墨打印系统(如图5所示)在PI基底上打印银叉指电极。

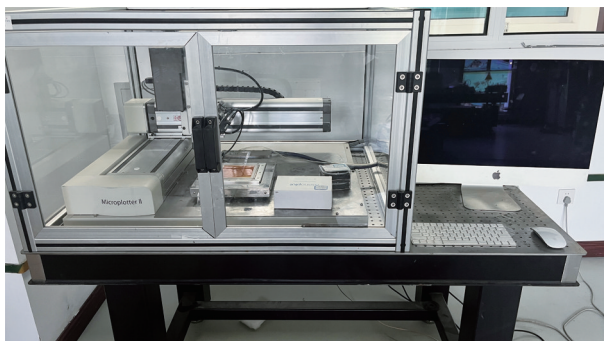


图5 纳米材料沉积喷墨打印系统实物图

Fig. 5 Nanomaterial deposition inkjet printing system physical image

纳米银颗粒油墨通过振动持续从探针处释放,沿着预定义路径在基底PI上沉积。重复沉积

两次纳米银颗粒以使叉指电极的导电性能更好。叉指电极沉积完成后,对其在130 °C的真空环境下进行10 min的干燥处理,制备的叉指电极如图6所示。

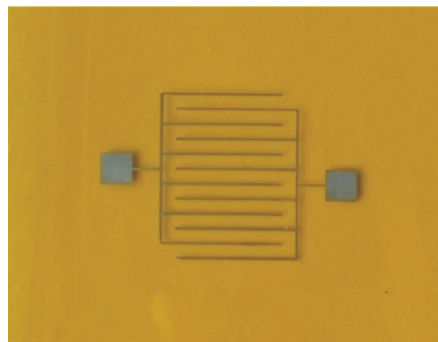


图6 叉指电极的实物图

Fig. 6 Picture of interdigital electrode

将制备的多孔结构MXene/RGO复合压敏材料覆盖到电极上,然后利用铜导电胶带连接至叉指电极的两端。最后使用自愈聚氨酯(PU)胶带将两者封装以防止压敏材料从基底上掉落,如图7所示,柔性压阻式压力传感器制作完成。

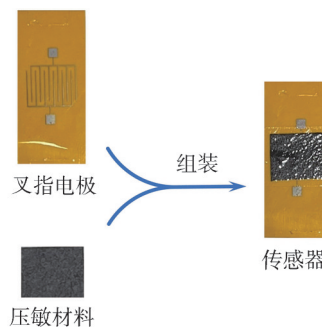


图7 传感器的制备

Fig. 7 Picture of interdigital electrode

## 2.3 传感器的性能测试

柔性压力传感器制备、组装完成后,对其进行性能测试,本研究中首先搭建了传感器标定与测试平台对传感器的综合性能进行测试及分析<sup>[13]</sup>。测试平台如图8所示,其中主要包括压力试验机、高精度数字万用表、电流源以及用于记录数据的上位机。使用胶带将该柔性传感器固定于测试平台上,电压源为传感器提供1 V的直流电压<sup>[14]</sup>。接下来对传感器的综合性能进行测试。

灵敏度作为传感器最关键的性能参数之一,同时也反映了传感器对输入信号的放大程度<sup>[15]</sup>。灵敏度通常表示为传感器在压力下单位电流变化的响应,是一个无量纲常数。传感器测得的单位

压力电流变化越大,仪器的灵敏度越高。通常,压力传感器的灵敏度*S*定义如下

$$S = \frac{\Delta I/I_0}{\Delta P}, \quad (2)$$

式中:  $I_0$  和  $\Delta I$  分别为初始电流和电流的相对变化 ( $I-I_0$ );  $\Delta P$  为施加到传感器的压力变化。

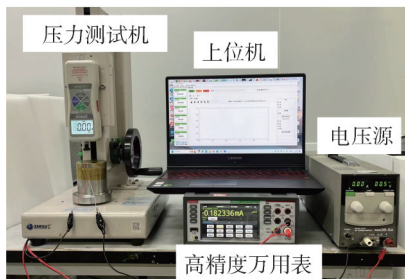


图 8 传感器测试系统图  
Fig. 8 Sensor test system diagram

在本研究中,将压力试验机、高精度数字万用表和上位机组装在一起进行了灵敏度测试。当传感器被压力机施加匀速增加的压力时,施加的压力大小与传感器的位移直接显示在压力机上,传感器电阻的变化显示在高精度万用表上并实时记录在上位机软件中,最后对数据经过一系列的处理。如图 9 所示,当传感器受到的压力在 40 kPa 以内时,其灵敏度值为  $S_1=0.556 \text{ kPa}^{-1}$ ,在 40 kPa 时灵敏度抵达了阈值。然后在 40~1 700 kPa 之间略有增加,相应的灵敏度值分别为  $S_2=0.176 \text{ kPa}^{-1}$  (40~300 kPa)、 $S_3=0.064 \text{ kPa}^{-1}$  (300~840 kPa)、 $S_4=0.023 7 \text{ kPa}^{-1}$  (840~1 700 kPa)。灵敏度的不断增加,表明传感器压敏层中的导电通路在进一步增加。该曲线表明基于 MXene 的传感器在相应压力下具有显著的线性响应,其压力最高检测限度为 1.7 MPa。

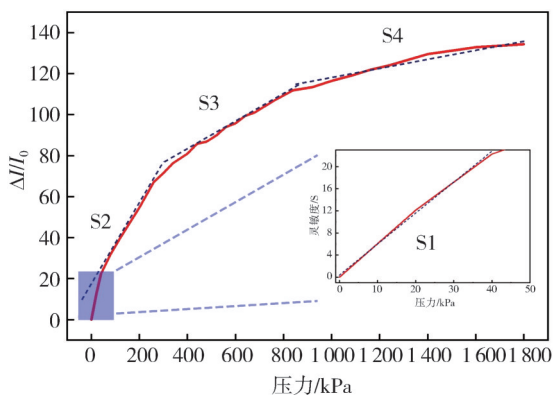


图 9 传感器灵敏度测试  
Fig. 9 Sensor sensitivity testing

为了评估该柔性传感器的实时压力传感性能,对传感器施加一个 1.5 kPa 的压力,分析其响

应时间与恢复时间。测试结果如图 10 所示,本研究设计的传感器展现出快速响应及恢复速度,加载与卸载时的响应时间分别为 82 ms 和 63 ms。传感器展现出的快速的响应与恢复时间有利于其精准捕获人体的生理信号,这使其在应用于人体生理信号监测和识别方面具有广阔的前景<sup>[16]</sup>。

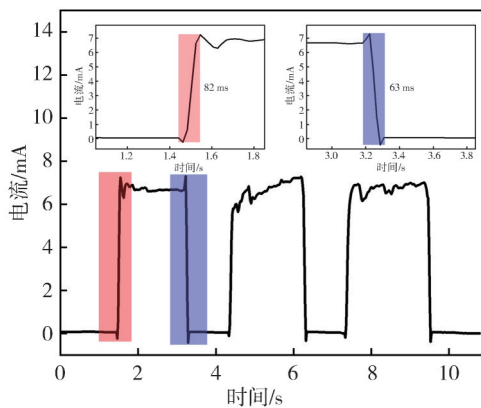


图 10 传感器响应及恢复时间测试  
Fig. 10 Sensor response and recovery time testing

根据传感器的灵敏度曲线可知柔性传感器的电阻与外部施加的载荷之间存在一定的关系<sup>[17]</sup>。在对传感器重复施加和释放 3, 9 和 15 kPa 的压力后,测得对应的电流数值分别为 18, 33 和 45 mA。如图 11 所示,实验结果表明,在相同的压力下,传感器的电流值几乎相同,且随着压力的增加而上升。因此,通过测量电流的大小,传感器可以轻松地区分外部压力的强度。这表明传感器具有良好的灵敏度和稳定性,能够准确地反映外部压力的变化,并为实时压力监测提供了可靠的数据支持。

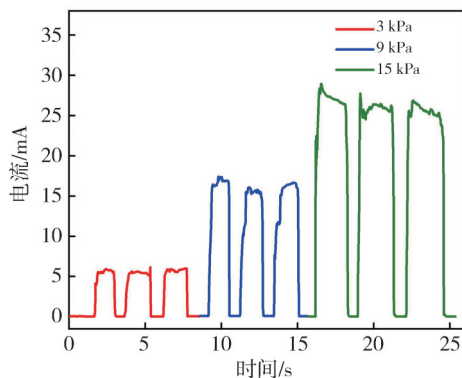


图 11 传感器在不同压力下的响应  
Fig. 11 The response of the sensor under different pressures

为了进一步评估该柔性压力传感器的重复性和可靠性,使用单轴伺服电动缸对传感器进行了循环加载和卸载实验<sup>[18]</sup>。在电机的带动作用,对该柔

性压力传感器施加 30 kPa 的压力,进行了 1 800 次循环测试。如图 12 所示,测试结果表明该柔性传感器的输出响应信号稳定,电流信号的变化在每个时间段内无明显区别。如图 12 中的插图所示,传感器在初始状态(第 200 s)和第 1 200 s 时的响应值保持稳定。这表明该柔性压力传感器具有出色的可重复性、稳定性和耐久性,保证了该柔性压力传感器在人体应用领域中长期可靠的运行能力。

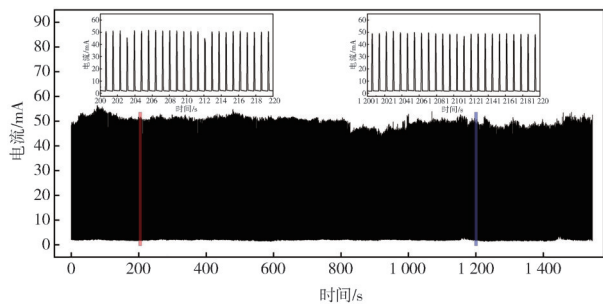
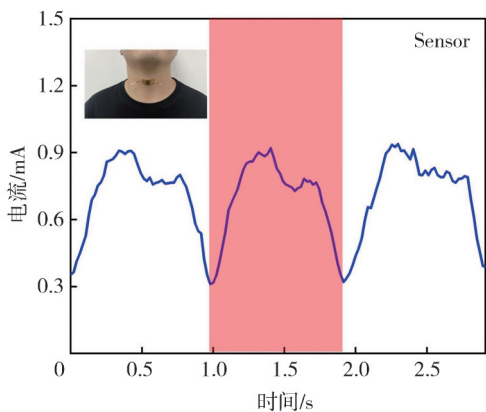


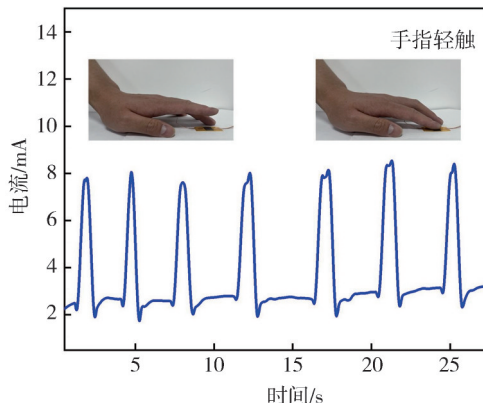
图 12 传感器稳定性测试  
Fig. 12 Sensor stability test

### 2.4 传感器的应用测试

上述实验结果表明,所测试的压力传感器在低压区表现出良好的响应时间及灵敏度。为评估传感器在检测微弱压力时的性能,将压力传感器安装在志愿者喉结下部的的位置,当志愿者连续发出相同的单词时,志愿者喉结部位轻微颤动,导致压力传感器电阻发生微小变化。如图 13(a) 所示,传感器能够准确快速地检测到相应单词的高低音变化,并表现出一定的重复性,表明压力传感器可以检测出微弱声部运动引起的压力信号。此外,将制备的压力传感器平稳地放置在平台边缘,并用手指反复轻微触动,压力传感器显示出明显且可重复的电流信号,如图 13(b) 所示。



(a) 声带振动信号变化

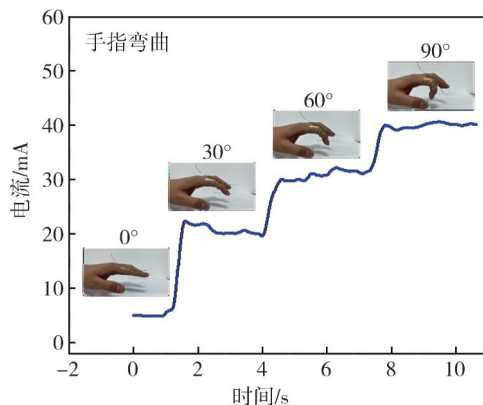


(b) 手指轻微触动信号变化

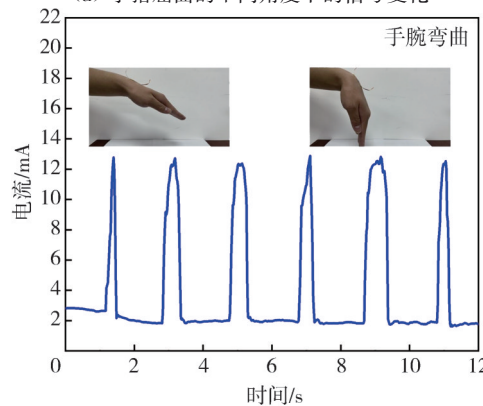
图 13 微小压力检测实验结果

Fig. 13 Results of the minute-pressure detection experiments

为进一步证明该压力传感器在可穿戴设备领域的应用前景,将压力传感器安装在志愿者手指关节上,以此进行压力传感器的连续响应信号检测实验。从图 14(a) 中可看出,当手指关节弯曲角度在 0°、30°、60°、90° 时,压力传感器的电流信号随着关节弯曲角度呈现出良好的阶跃增长。



(a) 手指屈曲的不同角度下的信号变化



(b) 重复的手腕关节的信号变化

图 14 大弯曲压力检测实验结果

Fig. 14 Results of the large-bending pressure detection experiments

此外,对于手腕关节的大弯曲应力,该压力传感器也展现出较高稳定性和可重复性的连续电流信号,如图 14(b)所示。

上述测试结果表明,该压力传感器在多种压力检测方面均展现出较为良好的响应信号。因此,本文所制备的压力传感器在可穿戴设备以及人机交互等领域均具有广阔的发展前景。

### 3 结 论

本文成功开发了一种基于MXene多孔结构的柔性压阻式压力传感器。选用聚酰亚胺(PI)薄膜作为叉值电极的基底材料,并采用纳米材料沉积喷墨打印系统在PI基底上精确打印银叉指电极。随后,通过还原处理氧化石墨烯片的气体发泡的方法来构建层间可调谐的MXene/RGO多孔结构介电层。所研制的传感器展现出卓越的性能指标,其检测范围量程达到0~1.7 MPa,以及最高 $0.556 \text{ kPa}^{-1}$ 的传感器灵敏度,82 ms的快速响应时间和63 ms的释放时间,并且最少可进行1 800次的循环测试实验。在传感器实际应用方面,该传感器能够精确捕捉到微小的声带运动和肢体活动引起的电流变化,并且电流信号展现出很好的识别度和重复性。因此,该传感器可适用于可穿戴设备、人机交互以及医疗健康等领域。

#### 参考文献:

- [1] 贺军, 郭书文, 李琳, 等. 面向智能可穿戴纺织品的聚合物基柔性传感器的研究进展[J/OL]. 棉纺织技术, 2024: 1-9. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1132.TS.20240605.1721.011.html>. (in Chinese)
- [2] HE Jun, GUO Shuwen, LI Lin, et al. Advanced in polymer-based flexible sensors for smart wearable textiles [J]. *Cotton Textile Technology*, 2024: 1-9. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1132.TS.20240605.1721.011.html>. (in Chinese)
- [3] LI G, CHEN D, LI C, et al. Engineered microstructure derived hierarchical deformation of flexible pressure sensor induces a supersensitive piezoresistive property in broad pressure range [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(18): 2000154.
- [4] WANG H, LI Z, LIU Z. Flexible capacitive pressure sensors for wearable electronics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(5): 1594-1605.
- [5] YANG D, GUO H, CHEN X, et al. A flexible and wide pressure range triboelectric sensor array for real-time pressure detection and distribution mapping [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(45): 23827-23833.
- [6] YANG Y, PAN H, XIE G, et al. Flexible piezoelectric pressure sensor based on polydopamine-modified BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composite film for human motion monitoring [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 301: 111789.
- [7] WEN N, ZHANG L, JIANG D, et al. Emerging flexible sensors based on nanomaterials: recent status and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(48): 25499-25527.
- [8] YAO D J, TANG Z, ZHANG L, et al. A highly sensitive, foldable and wearable pressure sensor based on MXene-coated airlaid paper for electronic skin [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9 (37): 12642-12649.
- [9] YANG T, XIANG H, QIN C, et al. Highly sensitive 1T-MoS<sub>2</sub> pressure sensor with wide linearity based on hierarchical microstructures of leaf vein as spacer [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 6(1): 1900916.
- [10] LEI H, CAO K, CHEN Y, et al. 3D-printed endoplasmic reticulum rGO microstructure based self-powered triboelectric pressure sensor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136821.
- [11] ZHAN X, SI C, ZHOU J, et al. MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications [J]. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5 (2): 235-258.
- [12] LEI D, LIU N, SU T, et al. Roles of MXene in pressure sensing: preparation, composite structure design, and mechanism [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 (52): 2110608.
- [13] YANG J, LIU L, ZHANG D, et al. Dual-stage surficial microstructure to enhance the sensitivity of MXene pressure sensors for human physiological signal acquisition [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(1): 1096-1106.
- [14] GUO Y, ZHONG M, FANG Z, et al. A wearable transient pressure sensor made with MXene nanosheets for sensitive broad-range human-machine interfacing [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(2): 1143-1150.
- [15] YANG L, WANG H, YUAN W, et al. Wearable pressure sensors based on MXene/tissue papers for wireless human health monitoring [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(50): 60531-60543.
- [16] XIE Y, CHENG Y, MA Y, et al. 3D MXene-based flexible network for high-performance pressure sensor with a wide temperature range [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(6): 2205303.