

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年6月11日 (11.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/113807 A1

(51) 国际专利分类号:
H01B 1/24 (2006.01) *B81B 3/00* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) *B81C 1/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/073584

(22) 国际申请日: 2019年1月29日 (29.01.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811497628.1 2018年12月7日 (07.12.2018) CN

(71) 申请人: 深圳大学(SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。

(72) 发明人: 彭争春(PENG, Zhengchun); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。 王子娅(WANG, Ziya); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。 管晓(GUAN, Xiao); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。 王海飞(WANG, Haifei); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。 何楚斌(HE, Chubin); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。 林婉

儿(LIN, Wan'er); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。 田小军(TIAN, Xiaojun); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518000 (CN)。

(74) 代理人: 上海光华专利事务所(普通合伙)(J.Z.M.C. PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国上海市杨浦区国定路335号5022室余明伟, Shanghai 200433 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) Title: POROUS CONDUCTIVE PASTE FOR PREPARING FLEXIBLE PIEZORESISTIVE SENSOR, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料及其制备方法和应用

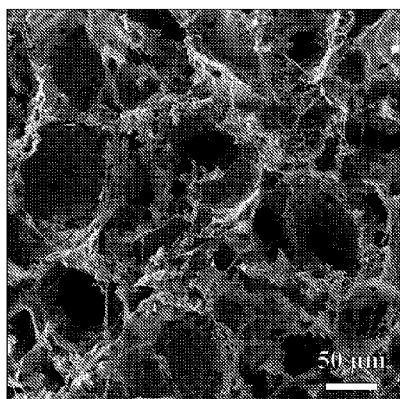


图 1

(57) Abstract: Provided are porous conductive paste for preparing a flexible piezoresistive sensor, and a preparation method therefor and an application thereof. The porous conductive paste comprises a conductive carbon material, a sacrificial template, and a high molecular polymer carrier. The high molecular polymer carrier comprises a high molecular polymer and an organic solvent, and the mass ratio of the high molecular polymer to the organic solvent is 1:2 to 1:3; and based on the total mass of the conductive carbon material, the sacrificial template and the high molecular polymer, the mass percentage of the conductive carbon material is 2%-5%, the mass percentage of the sacrificial template is 75%-85%, and the mass percentage of the high molecular polymer is 10%-23%. By preparing the porous conductive paste by using the sacrificial template with adjustable particle sizes, the number of nanopores or micron pores after the conductive paste is formed into a film is greatly increased. Under the action of stress, conductive particles around the pores are in contact with each other, the conductivity of the material is effectively reduced, and thus the porous conductive paste is able to, with the conductive particles, improve the sensitivity of a flexible piezoresistive sensor.



WO 2020/113807 A1

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：提供一种用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料及其制备方法和应用。该多孔导电浆料包括导电碳材料、牺牲性模板和高分子聚合物载体，高分子聚合物载体包括高分子聚合物和有机溶剂，高分子聚合物与有机溶剂的质量比为1：2~1：3，以导电碳材料、牺牲性模板和高分子聚合物总质量计，导电碳材料质量百分比为2%~5%，牺牲性模板质量百分比为75%~85%，高分子聚合物质量百分比为10%~23%。利用粒径可调的牺牲性模板制备多孔导电浆料，可极大的增加导电浆料成膜后的纳米孔或微米孔数量。在应力作用下，孔周围的导电颗粒相互接触，有效降低材料的电导率，从而与导电颗粒协同提升柔性压阻式传感器的灵敏度。

一种用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种压阻式传感器使用的感应材料及其制备方法和应用，尤其涉及一种用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料及其制备方法和应用。

背景技术

柔性压阻式传感器是可穿戴设备、机器人电子皮肤及植入式器件的关键器件之一。以硅材料为代表的传统半导体器件由于加工工艺复杂、设备投入成本高、环境污染大以及不具备柔性等局限，限制其在上述领域的应用。相较光刻技术，印刷技术可以在柔性基底上制备电子器件，且具有加工工艺简单、设备成本低等优点。如此，基于有机半导体材料和纳米功能材料等的印刷电子在近年得到迅猛发展。

基于压阻效应的传感器件具有灵敏度高、结构简单、信号易读取、受噪声影响小等优点。压阻传感器导电物质之间接触电阻的变化与施加压力的平方根成正比。通常，为了提升压阻传感器的灵敏性，需要采用较高电阻的压阻材料，以高功耗为代价。另一种有效的举措则是在压阻材料中创造更多的微观孔状结构。然而，目前报导的制备微观孔状结构的方法实施难度大，且效果不明显。因此，开发易制备、孔径可控的高电导多孔印刷浆料，并将这种浆料直接印刷在任意电极上，实现柔性甚至可拉伸的压力传感器件，具有重要的应用价值。

在 CN103528722 中，通过在纺织品表面印刷导电墨的支撑件，构成柔性压力传感器。特征在于，所述支撑件是柔软的、可伸展的和有弹性的，并且在所述支撑件上印刷可伸展和有弹性的导电墨或膏的多条主迹线。该工艺主要是利用导电油墨使织物表面构成压阻压力器件，印刷浆料上并无太多突破，传感器性能上主要受织物材制的限制。在 CN101586992 中，公开了一种公开了一种具有纳米 SiC 薄膜的压力传感器的制备方法，并采用丝网印刷、烧结处理制备纳米 SiC 薄膜。这类薄膜传感器主要是利用了后端电路的设计来提高灵敏度，且受力范围较小，器件不具备拉伸性。

发明内容

鉴于以上所述现有技术的缺点，本发明的目的在于提供一种用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料及其制备方法和应用。所述多孔导电浆料包括导电碳材料、牺牲性模板和高分子聚合物载体。本发明利用粒径可调的牺牲性模板制备多孔导电浆料，可极大的增加导电浆料成膜后的纳米孔或微米孔数量。在应力作用下，孔周围的导电颗粒相互接触，有效降低

材料的电导率，从而与导电颗粒协同提升柔性压阻式传感器的灵敏度。尺寸可调节的孔径大小有利于调整灵敏度区间，可满足不同实际应用。所述多孔导电浆料可印刷，为低成本、高效率的传感器制备工艺提供了保证。同时，粘度可调节的多孔导电浆料为器件的设计和加工提供多样性选择。

为实现上述目的及其他相关目的，本发明是通过以下技术方案实现的：

本发明第一方面提供一种用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料，包括导电碳材料、牺牲性模板和高分子聚合物载体，所述高分子聚合物载体包括高分子聚合物和有机溶剂，所述高分子聚合物与所述有机溶剂的质量比为 1: 2~1: 3，如 1: 2~1: 2.2、1: 2.2~1: 2.4、1: 2.4~1: 2.5、1: 2.5~1: 2.7 或 1: 2.7~1: 3，以导电碳材料、牺牲性模板和高分子聚合物总质量计，所述导电碳材料的质量百分比为 2%~5%，如，2%~3%、3%~4%或 4%~5%，所述牺牲性模板的质量百分比为 75%~85%，如 75%~77%、77%~81%、81%~82%或 82%~85%，所述高分子聚合物的质量百分比为 10%~23%，如 10%~14%、14%~15%、15%~20%、20%~22%或 22%~23%。

所述多孔导电浆料的粘度可由有机溶剂调节，以满足器件印刷或打印制备的需求。

优选地，还包括如下技术特征中的至少一项：

- 1) 所述导电碳材料选自导电炭黑、碳纳米管和石墨烯片中的一种或多种；
- 2) 所述牺牲性模版选自氯化钠或蔗糖中的一种或多种；
- 3) 所述牺牲性模版的粒径为 50 μm ~500 μm ，如 50 μm ~100 μm 、100 μm ~150 μm 、150 μm ~300 μm 、300 μm ~400 μm 或 400 μm ~500 μm ；
- 4) 所述高分子聚合物选自聚氨酯类弹性体、聚二甲基硅氧烷类弹性体、聚烯烃类弹性体中的一种或多种；
- 5) 所述有机溶剂选自二甲基甲酰胺、甲苯和乙酸乙酯中的一种或多种。

更优选地，特征 1) 中，还包括如下技术特征中的至少一项：

- 1) 所述导电炭黑为球型纳米级导电炭黑粒子，粒径为 20~100nm；
- 2) 所述碳纳米管的直径为 3~80 nm，长度为 5~30 μm ；
- 3) 所述石墨烯片的片径<10 μm ，层数为 1~20 层。

本发明第二方面提供上述多孔导电浆料的制备方法，按照多孔导电浆料的组成配比，将所述导电碳材料、牺牲性模板和高分子聚合物载体混合，即得到所述多孔导电浆料。

优选地，包括如下步骤：

- 1) 按照多孔导电浆料的组成配比，将所述导电碳材料与牺牲性模版混合，得到混合固体；

2) 按照多孔导电浆料的组成配比, 将步骤 1) 得到的混合固体与所述高分子聚合物载体混合, 即得到所述多孔导电浆料。

本发明第三方面提供上述多孔导电浆料的用途, 用于制备柔性压阻式传感器。

本发明第四方面提供一种柔性压阻式传感器的多孔导电结构传感层的制备方法, 包括如下步骤:

1) 将上述多孔导电浆料通过印刷或打印方式制备传感层, 然后固化;

2) 将步骤 1) 得到的传感层浸入水中, 通过溶解脱除牺牲性模板, 即得到所述多孔导电结构传感层。

优选地, 还包括: 将步骤 2) 中溶解牺牲性模板的溶液蒸发, 重新得到牺牲性模板。

本发明第五方面提供一种多孔导电结构传感层, 采用上述制备方法获得。

本发明第六方面提供一种柔性压阻式传感器的制备方法, 包括如下步骤:

1) 在柔性衬底上打印或印刷导电电极;

2) 在导电电极上, 将上述多孔导电浆料通过印刷或打印方式制备传感层, 然后固化;

3) 将步骤 2) 得到的器件浸入水中, 通过溶解脱除牺牲性模板, 即得到所述柔性压阻式传感器。

优选地, 还包括: 将步骤 3) 中溶解牺牲性模板的溶液蒸发, 重新得到牺牲性模板。

与现有技术相比, 本发明具有如下优点:

本发明利用粒径可调的牺牲性模板制备多孔导电浆料, 极大程度增加导电浆料成膜后的纳米孔或微米孔的数量。本发明采用导电碳材料, 可与高密度的微观孔状结构协同提高柔性压阻式传感器的灵敏度, 并大幅度降低传感器功耗。尺寸可调节的孔大小有利于调整灵敏度区间, 可满足不同实际应用。所述多孔导电浆料可印刷, 保证高效、低成本的制备工艺。同时, 粘度可调节的多孔导电浆料为器件的设计和加工提供多样性选择。

附图说明

图 1 为实施例 1 的多孔导电浆料在固化并脱除牺牲性模板后的微观结构扫描电镜照片。

图 2 为实施例 1 的柔性压阻式传感器压强-电阻变化关系曲线。

图 3 为实施例 3 的柔性压阻式传感器的手指轻按测试信号图线。

图 4 为实施例 4 的柔性压阻式传感器在 ~ 800 kPa 和固定频率下的实验测试数据。

图 5 为实施例 5 的柔性压阻式传感器在 ~ 150 kPa 压力下的疲劳测试数据。

图 6 为为实施例 6 的柔性压阻式传感器在约 ~ 600 kPa 压力的循环测试数据。

具体实施方式

以下通过特定的具体实例说明本发明的技术方案。应理解，本发明提到的一个或多个方法步骤并不排斥在所述组合步骤前后还存在其他方法步骤，或在这些明确提到的步骤之间还可以插入其他方法步骤；还应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。而且，除非另有说明，各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具，而非为限制各方法步骤的排列次序，或限定本发明可实施的范围，其相对关系的改变或调整，在无实质变更技术内容的前提下，当亦视为本发明可实施的范畴。

实施例 1

类炉黑法制备粒径为 20~100nm 导电炭黑粒子；将工业氯化钠颗粒放入球磨机中以 500r/min 的转速球磨 20 min，球料比约为 1:1，获得直径约为 100 μm 的氯化钠颗粒。第一部分：将球磨后的氯化钠颗粒与炭黑粒子按质量比 81:4 混合搅拌均匀；第二部分：将热塑性聚氨酯弹性体橡胶颗粒（Elastollan 35A，德国 BASF）溶解至二甲基甲酰胺溶剂中（热塑性聚氨酯弹性体橡胶颗粒与二甲基甲酰胺溶剂的质量比为 1:2），密闭条件下搅拌混合均匀并放置 24 h 以上；将第一部分和第二部分按 85:15 的质量比用行星搅拌混合均匀，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。

将上述多孔导电浆料打印并固化后，浸至于水中进行反复脱盐（氯化钠）处理，脱除牺牲性模板后的微观结构扫描电镜照片如图 1 所示，接入电极即可构成柔性可拉伸柔性应力传感器。

实施例 2

基于上述多孔导电浆料，采用涂布、3D 打印或丝网印刷方法制备柔性压阻式传感器，其制备方法如下：

利用涂布、3D 打印或丝网印刷工艺，在任意平面基板上涂布、打印或印刷设计好大小与形状的柔弹性衬底；

在柔弹性衬底上打印或印刷设计好的导电电极，并在导电电极上，采用实施例 1 得到的多孔导电浆料打印或印刷单层或多层重叠的任意形状的传感层，固化后将整个器件浸至于水中进行脱盐处理。3D 打印或丝网印刷器件大小与形状均可定制化设计。

上述柔弹性衬底采用热塑性聚氨酯弹性体橡胶颗粒，辅以有机溶剂调节粘弹性。上述导电电极采用在与衬底一致的聚合物中掺入 80%微米银片，并用有机溶剂调节粘度。上述传感层由 6 层“弓”字形传感材料组成，相邻层交错设置，形成网状结构，传感层总厚度约有 2mm。

图 2 为采用上述制备方法获得的柔性压阻式传感器的压强-电阻变化关系曲线。在 20 kPa 范围内，传感器灵敏度为 5.54 kPa^{-1} 。同时，该传感器可测量约 800 kPa 的压力。

实施例 3

第一部分：将约 $400\mu\text{m}$ 粒径的氯化钠与 $20\sim 100\text{nm}$ 粒径的导电炭黑按质量比 75:2 混合搅拌均匀；第二部分：将聚二甲基硅氧烷类弹性体（Sylgard 184, 道康宁）溶解至甲苯溶剂中（聚二甲基硅氧烷类弹性体与甲苯溶剂的质量比为 1:2.5），密闭条件下搅拌混合均匀并放置 24 h 以上；将第一部分和第二部分按 77:23 的质量比用行星搅拌混合均匀，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。

按照实施例 2 的方法制备柔性压阻式传感器，其在手指轻微按压下（非固定频率）的响应图线如图 3 所示。

实施例 4

第一部分：将约 $50\mu\text{m}$ 粒径的氯化钠与碳纳米管（ $3\sim 80 \text{ nm}$ ，长度为 $5\sim 30 \mu\text{m}$ ）按质量比 82:4 混合搅拌均匀；第二部分：将聚烯烃类弹性体（如 SEBS, TPE, SBS）溶解至乙酸乙酯溶剂中（聚烯烃类弹性体与乙酸乙酯溶剂的质量比为 1:2.2），密闭条件下搅拌混合均匀并放置 24 h 以上，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。将第一部分和第二部分按 86:14 的质量比用行星搅拌混合均匀，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。

按照实施例 2 的方法制备柔性压阻式传感器，其在载荷 50N（ $\sim 800\text{kPa}$ ）和固定频率下的实验测试数据如图 4 所示。

实施例 5

第一部分：将约 $300\mu\text{m}$ 粒径的蔗糖与碳纳米管（ $3\sim 80 \text{ nm}$ ，长度为 $5\sim 30 \mu\text{m}$ ）按质量比 77:3 混合搅拌均匀；第二部分：将热塑性聚氨酯弹性体橡胶颗粒（Elastollan 35A, 德国 BASF）溶解至甲苯溶剂中（热塑性聚氨酯弹性体橡胶颗粒与甲苯溶剂的质量比为 1:2.7），密闭条件下搅拌混合均匀并放置 24 h 以上，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。将第一部分和第二部分按 80:20 的质量比用行星搅拌混合均匀，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。

按照实施例 2 的方法制备柔性压阻式传感器，其在 9.6N（ $\sim 150\text{kPa}$ ）载荷下大于 10000 次的疲劳测试数据如图 5 所示。

实施例 6

第一部分：将约 150 μm 粒径蔗糖的与石墨烯片（片径 $<10\ \mu\text{m}$ ，层数为 1~20 层）按质量比 85:5 混合搅拌均匀；第二部分：将聚二甲基硅氧烷类弹性体（Sylgard 184, 道康宁）溶解至乙酸乙酯溶剂中（聚二甲基硅氧烷类弹性体与乙酸乙酯溶剂的质量比为 1:2.4），密闭条件下搅拌混合均匀并放置 24 h 以上，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。将第一部分和第二部分按 90:10 的质量比用行星搅拌混合均匀，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。

按照实施例 2 的方法制备柔性压阻式传感器，其在约 600 kPa 压力的循环测试数据如图 6 所示。

实施例 7

第一部分：将约 500 μm 粒径蔗糖的与石墨烯片（片径 $<10\ \mu\text{m}$ ，层数为 1~20 层）按质量比 75: 3 混合搅拌均匀；第二部分：将聚烯烃类弹性体（如 SEBS, TPE, SBS）溶解至二甲基甲酰胺溶剂中（聚烯烃类弹性体与二甲基甲酰胺溶剂的质量比为 1:3），密闭条件下搅拌混合均匀并放置 24 h 以上，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。将第一部分和第二部分按 78:22 的质量比用行星搅拌混合均匀，获得用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料。

按照实施例 2 的方法制备柔性压阻式传感器，其性能数据与图 3 和图 5 相同。

以上所述，仅为本发明的较佳实施例，并非对本发明任何形式上和实质上的限制，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员，在不脱离本发明方法的前提下，还将可以做出若干改进和补充，这些改进和补充也应视为本发明的保护范围。凡熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，当可利用以上所揭示的技术内容而做出的些许更动、修饰与演变的等同变化，均为本发明的等效实施例；同时，凡依据本发明的实质技术对上述实施例所作的任何等同变化的更动、修饰与演变，均仍属于本发明的技术方案的范围。

权 利 要 求 书

- 1、一种用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料，其特征在于，包括导电碳材料、牺牲性模板和高分子聚合物载体，所述高分子聚合物载体包括高分子聚合物和有机溶剂，所述高分子聚合物与所述有机溶剂的质量比为 1: 2~1: 3，以导电碳材料、牺牲性模板和高分子聚合物总质量计，所述导电碳材料的质量百分比为 2%~5%，所述牺牲性模板的质量百分比为 75%~85%，所述高分子聚合物的质量百分比为 10%~23%。
- 2、如权利要求 1 所述的多孔导电浆料，其特征在于，还包括如下技术特征中的至少一项：
 - 1) 所述导电碳材料选自导电炭黑、碳纳米管和石墨烯片中的一种或多种；
 - 2) 所述牺牲性模版选自氯化钠或蔗糖中的一种或多种；
 - 3) 所述牺牲性模版的粒径为 50 μm ~500 μm ；
 - 4) 所述高分子聚合物选自聚氨酯类弹性体、聚二甲基硅氧烷类弹性体、聚烯烃类弹性体中的一种或多种；
 - 5) 所述有机溶剂选自二甲基甲酰胺、甲苯和乙酸乙酯中的一种或多种。
- 3、如权利要求 2 所述的多孔导电浆料，其特征在于，特征 1) 中，还包括如下技术特征中的至少一项：
 - 1) 所述导电炭黑为球型纳米级导电炭黑粒子，粒径为 20~100nm；
 - 2) 所述碳纳米管的直径为 3~80 nm，长度为 5~30 μm ；
 - 3) 所述石墨烯片的片径<10 μm ，层数为 1~20 层。
- 4、如权利要求 1 至 3 任一项所述的多孔导电浆料的制备方法，其特征在于，按照多孔导电浆料的组成配比，将所述导电碳材料、牺牲性模板和高分子聚合物载体混合，即得到所述多孔导电浆料。
- 5、如权利要求 4 所述的多孔导电浆料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
 - 1) 按照多孔导电浆料的组成配比，将所述导电碳材料与牺牲性模版混合，得到混合固体；
 - 2) 按照多孔导电浆料的组成配比，将步骤 1) 得到的混合固体与所述高分子聚合物载体混合，即得到所述多孔导电浆料。
- 6、如权利要求 1 至 3 任一项所述的多孔导电浆料的用途，其特征在于，用于制备柔性压阻式传感器。
- 7、一种柔性压阻式传感器的多孔导电结构传感层的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
 - 1) 将权利要求 1 至 3 任一项所述的多孔导电浆料通过印刷或打印方式制备传感层，然后固化；
 - 2) 将步骤 1) 得到的传感层浸入水中，通过溶解脱除牺牲性模板，即得到所述多孔导电

结构传感层。

8、如权利要求 7 所述的多孔导电结构传感层的制备方法，其特征在于，还包括：将步骤 2) 中溶解牺牲性模板的溶液蒸发，重新得到牺牲性模板。

9、一种多孔导电结构传感层，其特征在于，采用权利要求 7 或 8 任一项所述的制备方法获得。

10、一种柔性压阻式传感器的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

1) 在柔性衬底上打印或印刷导电电极；

2) 在导电电极上，将权利要求 1 至 3 任一项所述的多孔导电浆料通过印刷或打印方式制备传感层，然后固化；

3) 将步骤 2) 得到的器件浸入水中，通过溶解脱除牺牲性模板，即得到所述柔性压阻式传感器。

11、如权利要求 10 所述的柔性压阻式传感器的制备方法，其特征在于，还包括：将步骤 3) 中溶解牺牲性模板的溶液蒸发，重新得到牺牲性模板。

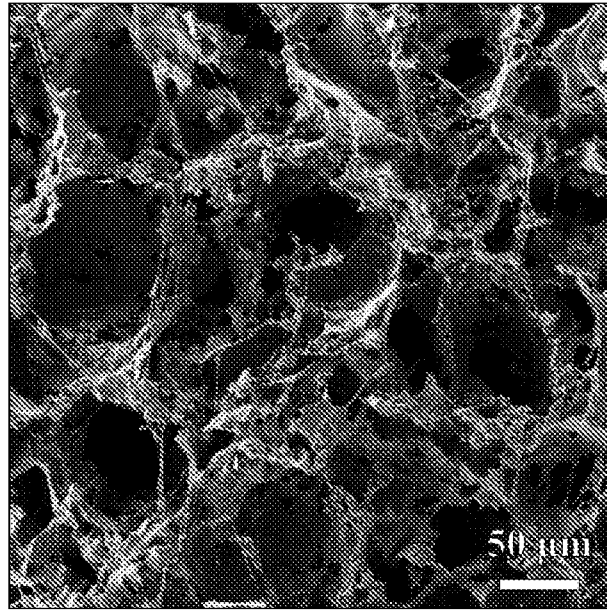


图 1

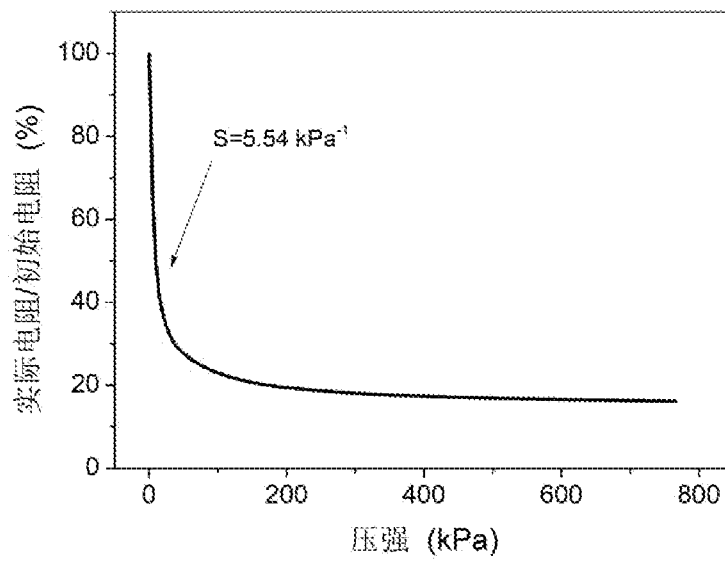


图 2

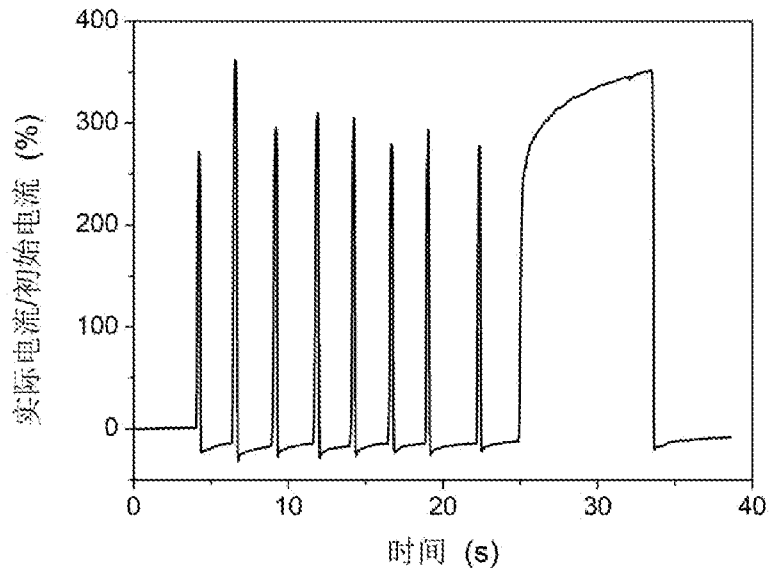


图 3

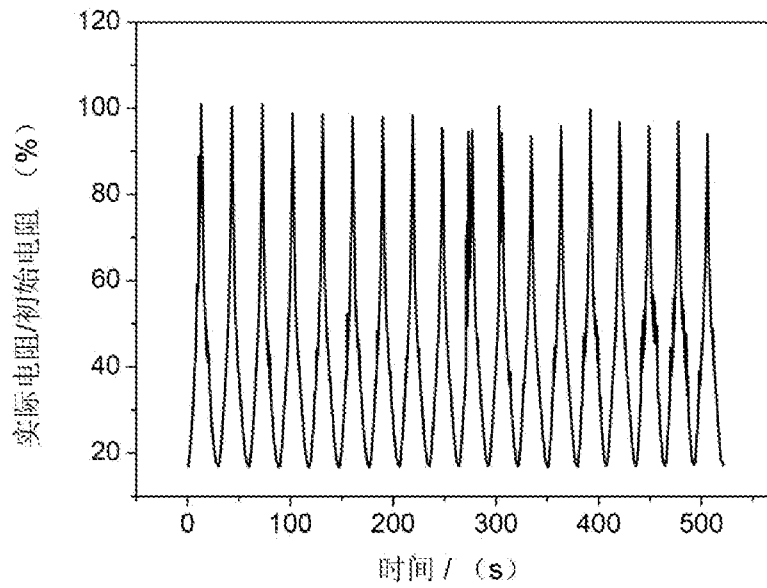


图 4

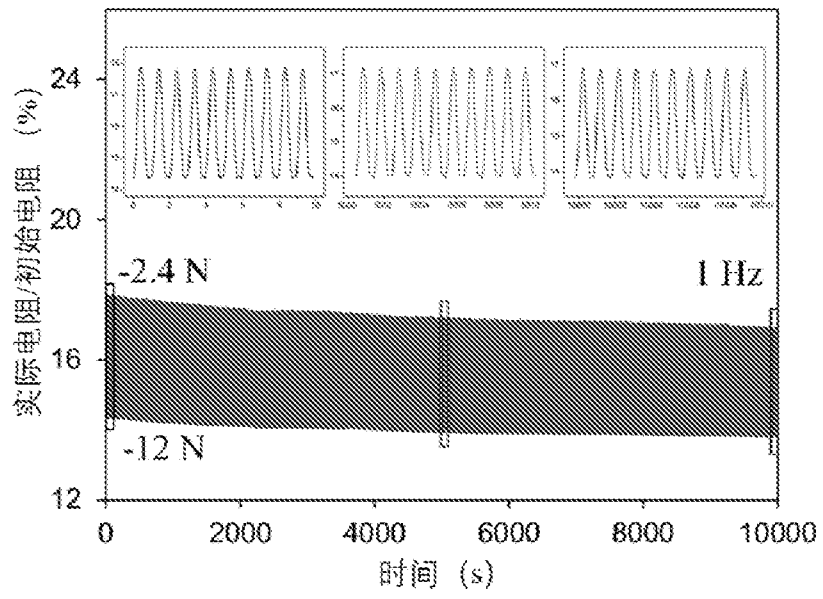


图 5

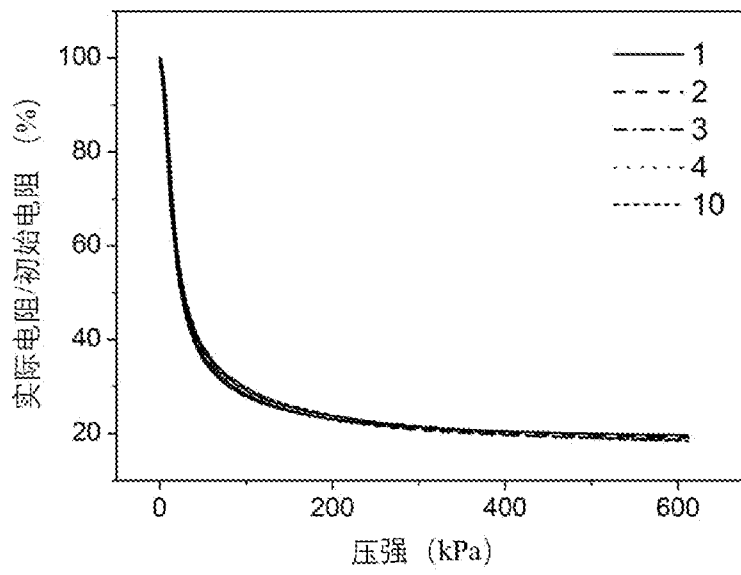


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/073584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01B 1/24(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; B81B 3/00(2006.01)i; B81C 1/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01B, H01B, B81B, B81C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, Google Scholar: strain sensor, piezoresistive, pressure-sensitive, porous, PDMS, template, NaCL, sugar remov+, pressure sensor, slurry, 压敏, 压阻, 传感器, 多孔, 浆料, 碳, 碳纳米管, 石墨烯, 模板, 糖, 氯化钠, 溶剂, 去除, 溶解, 混合		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MCCALL, R.W. et al. "Piezoelectric Nanoparticle-Polymer Composite Foams" "Advanced Materials", Vol. 6, No. (22), 29 October 2014 (2014-10-29), p. 19505	1-11
A	CN 102443274 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 May 2012 (2012-05-09) claims 1-11	1-11
A	CN 1511874 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 14 July 2004 (2004-07-14) claims 1-13	1-11
A	WU, Shuying et al. "Porous PDMS/CNFS Composites for Stretchable Strain" "21st International Conference on Composite Materials Xi'an", 25 August 2017 (2017-08-25), page 3	1-11
A	FAN, Junyou et al. "Stretchable Porous Carbon Nanotube-Elastomer Hybrid Nanocomposite for Harvesting Mechanical Energy" "Advanced Materials", Vol. 29, No. (2), 21 November 2016 (2016-11-21), pages 6-7	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 August 2019		Date of mailing of the international search report 09 September 2019
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/073584

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102443274	A	09 May 2012	CN	102443274	B	01 January 2014
CN	1511874	A	14 July 2004	None			

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01B 1/24(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; B81B 3/00(2006.01)i; B81C 1/00(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>G01B, H01B, B81B, B81C</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNPAT, CNKI, WPI, EP0DOC, Google Scholar: strain sensor, piezoresistive, pressure-sensitive, porous, PDMS, template, NaCl, sugar remov+, pressure sensor, slurry, 压敏, 压阻, 传感器, 多孔, 浆料, 碳, 碳纳米管, 石墨烯, 模板, 糖, 氯化钠, 溶剂, 去除, 溶解, 混合</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>MCCALL R. William et al. "Piezoelectric Nanoparticle-Polymer Composite Foams" 《Advanced Materials》, 第6卷, 第22期, 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29), 第19505页</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102443274 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 权利要求1-11</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1511874 A (中国科学院化学研究所) 2004年 7月 14日 (2004 - 07 - 14) 权利要求1-13</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WU, Shuying et al. "Porous PDMS/CNFS composites for stretchable strain" 《21st International Conference on Composite Materials Xi'an》, 2017年 8月 25日 (2017 - 08 - 25), 第3页</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>FAN, Junyou et al. "Stretchable Porous Carbon Nanotube-Elastomer Hybrid Nanocomposite for Harvesting Mechanical Energy" 《Advanced Materials》, 第29卷, 第2期, 2016年 11月 21日 (2016 - 11 - 21), 第6-7页</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	MCCALL R. William et al. "Piezoelectric Nanoparticle-Polymer Composite Foams" 《Advanced Materials》, 第6卷, 第22期, 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29), 第19505页	1-11	A	CN 102443274 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 权利要求1-11	1-11	A	CN 1511874 A (中国科学院化学研究所) 2004年 7月 14日 (2004 - 07 - 14) 权利要求1-13	1-11	A	WU, Shuying et al. "Porous PDMS/CNFS composites for stretchable strain" 《21st International Conference on Composite Materials Xi'an》, 2017年 8月 25日 (2017 - 08 - 25), 第3页	1-11	A	FAN, Junyou et al. "Stretchable Porous Carbon Nanotube-Elastomer Hybrid Nanocomposite for Harvesting Mechanical Energy" 《Advanced Materials》, 第29卷, 第2期, 2016年 11月 21日 (2016 - 11 - 21), 第6-7页	1-11
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	MCCALL R. William et al. "Piezoelectric Nanoparticle-Polymer Composite Foams" 《Advanced Materials》, 第6卷, 第22期, 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29), 第19505页	1-11																		
A	CN 102443274 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 权利要求1-11	1-11																		
A	CN 1511874 A (中国科学院化学研究所) 2004年 7月 14日 (2004 - 07 - 14) 权利要求1-13	1-11																		
A	WU, Shuying et al. "Porous PDMS/CNFS composites for stretchable strain" 《21st International Conference on Composite Materials Xi'an》, 2017年 8月 25日 (2017 - 08 - 25), 第3页	1-11																		
A	FAN, Junyou et al. "Stretchable Porous Carbon Nanotube-Elastomer Hybrid Nanocomposite for Harvesting Mechanical Energy" 《Advanced Materials》, 第29卷, 第2期, 2016年 11月 21日 (2016 - 11 - 21), 第6-7页	1-11																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2019年 8月 21日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 9月 9日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>王卓</p> <p>电话号码 (86-10)53962228</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/073584

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	102443274	A	2012年 5月 9日	CN 102443274 B	2014年 1月 1日
CN	1511874	A	2004年 7月 14日	无	