

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/CN2019/073584
International filing date:	29 January 2019 (29.01.2019)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: CN
	Number: 201811497628.1
	Filing date: 07 December 2018 (07.12.2018)
Date of receipt at the International Bureau:	04 March 2019 (04.03.2019)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请文件副本。

申 请 号： 201811497628.1

申 请 类 型： 发明专利

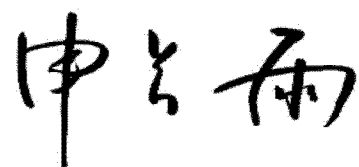
发 明 创 造 名 称： 一种用于制备柔性压阻式传感器的多孔导电浆料及其制备方法和应用

申 请 日： 2018.12.07

申 请 人： 深圳大学

发 明 人 或 设 计 人： 彭争春、王子娅、管晓、王海飞、何楚斌、林婉儿、田小军

局长
申长雨



2019年02月26日

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 20~100 nm；
 - 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



权 利 要 求 书

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。



说明书

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



说明书

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 20~100 nm；
- 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；



说明书

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。



说明书

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情况下，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。



说明书

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 μm 粒径的氯化钠与 20~100 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 μm 粒径的氯化钠与碳纳米管（3~80 nm，长度为 5~30 μm ）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（~800kPa）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 μm 粒径的蔗糖与碳纳米管（3~80 nm，长度为 5~30 μm ）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（~150kPa）载荷下大于 10000 次的疲劳测试数据如图 5 所示。



说明书

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，其在测试条件与实施例 3 和实施例 5 中相同的情况下，测试数据与图 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。



说明书附图

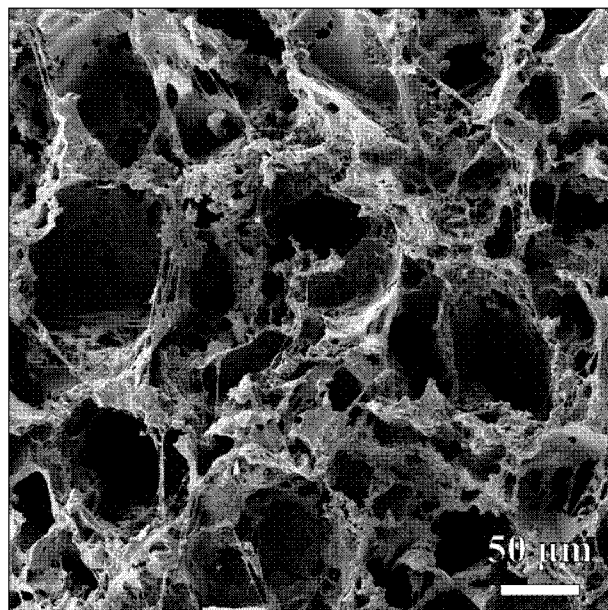


图 1

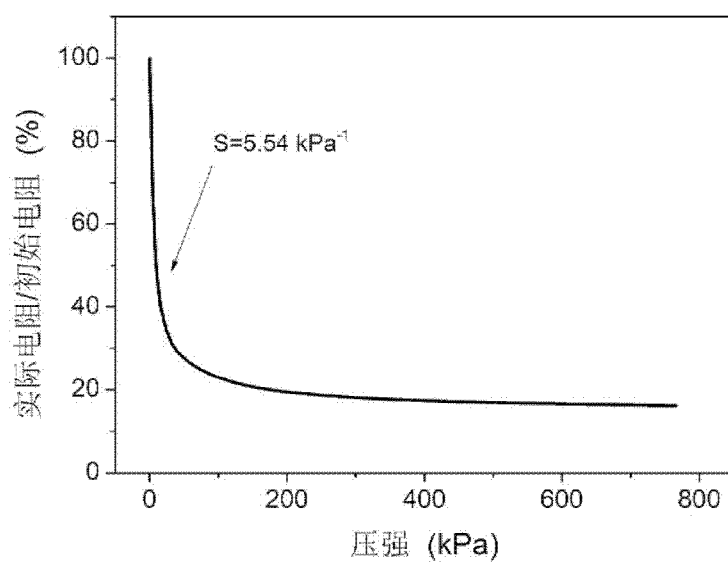


图 2



说明书附图

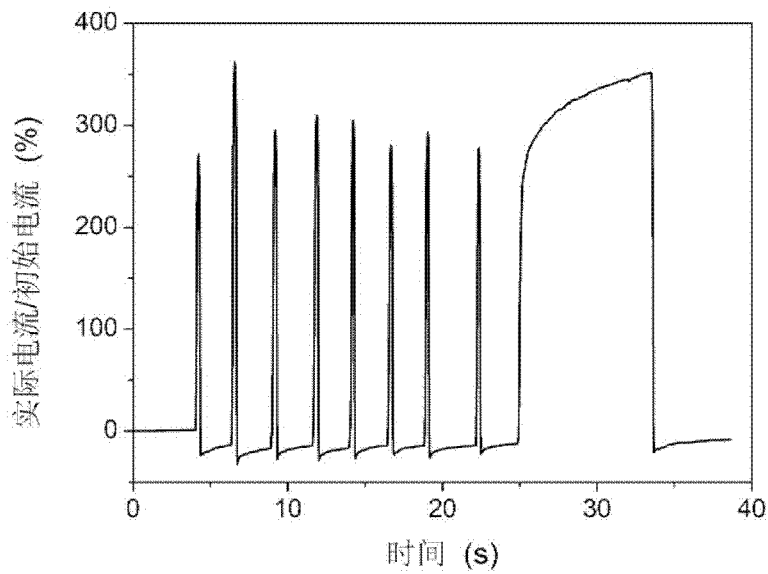


图 3

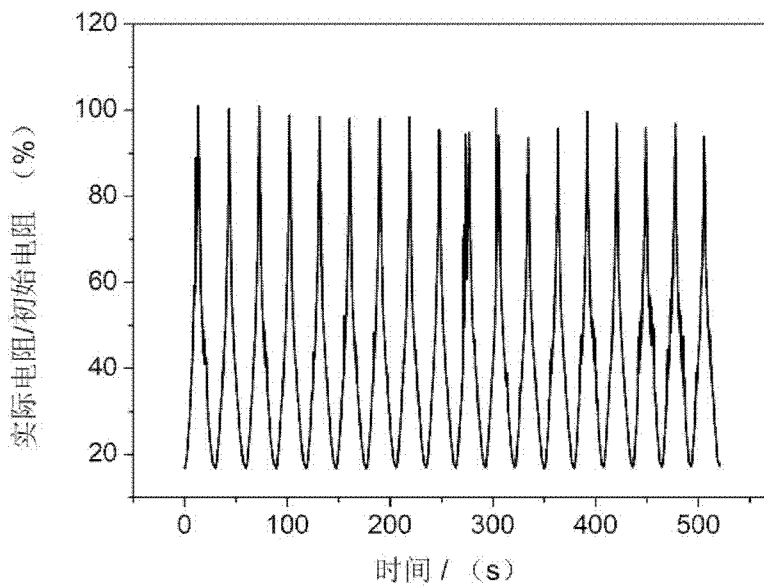


图 4



说明书附图

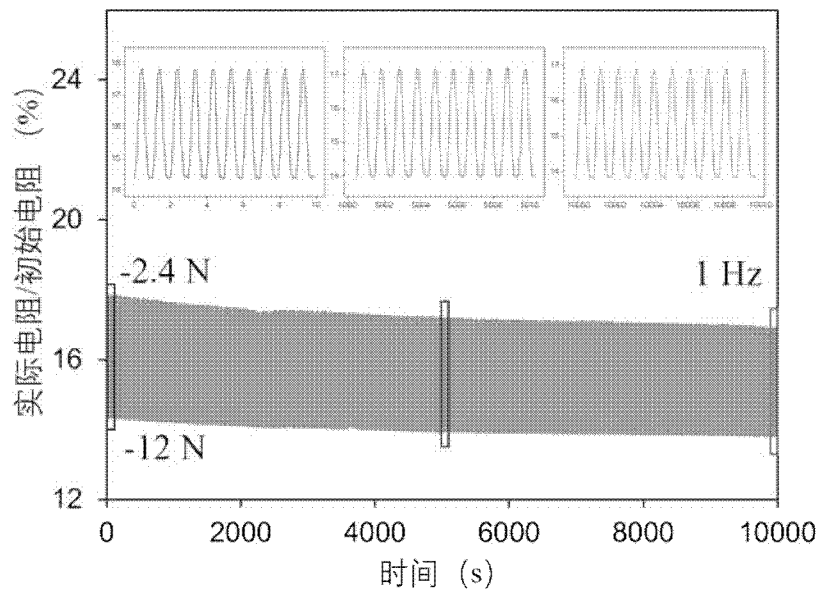


图 5

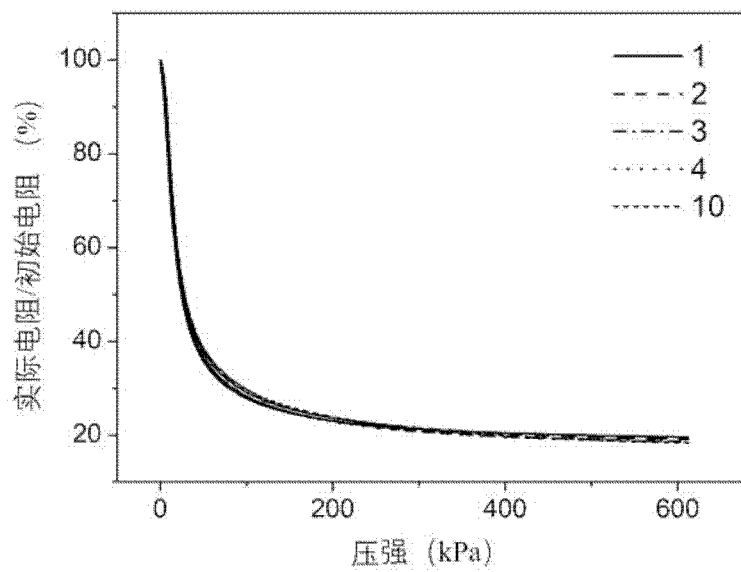


图 6

