

# 气溶胶喷射打印 PVDF 多模态柔性触觉传感器

武继静<sup>1</sup>, 赵纪元<sup>1</sup>, 高玲<sup>2</sup>, 房天乐<sup>1</sup>, 卓鹏涛<sup>1</sup>, 李忠豪<sup>1</sup>

(1. 北京信息科技大学 自动化学院, 北京 100192; 2. 西安工业大学 材料科学与化学工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**针对柔性传感器的传统制备方法存在的工艺复杂、输出性能不稳定等问题,采用气溶胶喷射打印技术制备了基于 Ag NPs 材料的柔性电极层,配置了 PVDF 材料的气溶胶墨水并成功打印了传感器。通过探索导电银线的打印速度与线宽的关系,优化了柔性电极的导电性能。试验结果表明,传感器极化前产生微弱信号,对压力、应变和温度的响应灵敏度分别为 1.29 mV/N、1.38 mV/%、0.12 mV/°C。极化后的传感器具有良好的输出响应,同在 10 N 压力下的输出幅值为 145 mV,增幅接近 6 倍,压力及应变灵敏度分别为 13.11 mV/N、4.13 mV/%,具有较大提升,且在 1 000 次循环下性能依旧稳定。将传感器固定在灵巧手指上并进行屈伸和按压实验,证明该柔性多模态触觉传感器在灵巧手电子皮肤等多领域中具有潜在价值和广阔的应用前景。

**关键词:**气溶胶喷射打印;柔性触觉传感器;PVDF;压电;极化

**中图分类号:**TP212.6;TN61 **文献标识码:**A

## Preparing PVDF Multimodal Flexible Tactile Sensor Using Aerosol Jet Printing

WU Jijing<sup>1</sup>, ZHAO Jiyuan<sup>1</sup>, GAO Ling<sup>2</sup>, FANG Tianle<sup>1</sup>, ZHUO Pengtao<sup>1</sup>, LI Zhonghao<sup>1</sup>

(1. School of Automation, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100192, China;

2. School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** This study aims to address the problems of complex processes and unstable output performance in the traditional method of preparing flexible sensors. To this end, we prepared a flexible electrode layer based on silver nanoparticles via aerosol jet printing technology. A polyvinylidene fluoride (PVDF)-based aerosol ink was configured, and the sensor was successfully printed. The conductivity of the flexible electrode was optimized by exploring the relationship between the printing speed and line width of the conductive silver wire. The results show that a weak signal was generated before polarization, and the response sensitivities to pressure, strain, and temperature were 1.29 mV/N, 1.38 mV/%, and 0.12 mV/°C, respectively. The flexible tactile sensor printed using PVDF-based aerosol ink showed a good output response after polarization. The output amplitude was 145 mV at a pressure of 10 N, an increase of nearly six times, and the pressure and strain sensitivity were 13.11 mV/N and 4.13 mV/%, respectively. Its superior performance was still stable under 1 000 cycles. The sensor was fixed on the finger of a dexterous hand for flexion and extension and pressing for application verification, which confirmed the potential and broad application prospect of the flexible multi-modal tactile sensor in various fields, such as in electronic skin technology.

**Key words:** aerosol jet printing; flexible tactile sensors; polyvinylidene fluoride (PVDF); piezoelectricity; polarization

## 0 引言

随着物联网技术的飞速发展,对高性能传感器的需求越来越迫切。为保障设备的稳定运行,对传感器的稳定性、灵敏度及实时性提出了更高的要

求。传统硬性传感器的不足逐渐显露,柔性性更好的传感器成为一个有价值的研究方向。柔性触觉传感器广泛应用于电子皮肤、柔性机器人、智能健康监测设备和虚拟现实智能人机交互系统中<sup>[1-3]</sup>。

收稿日期:2024-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51975452)

作者简介:武继静(1999-),男,河南省濮阳市人,硕士生。通信作者:赵纪元(1969-),男,教授,博士生导师。

与传统的硬性传感器相比,柔性传感器具有更好的适应性和舒适度,能够更好地贴合人体曲线或不规则表面,实现更精准和舒适的数据采集。然而以传统制造技术制备的柔性传感器存在工艺复杂、成本高、性能不稳定等问题,制约了其实际应用与推广。

根据其不同的传感机理,柔性触觉传感器可分为电容式、压电式和压阻式传感器<sup>[4-6]</sup>,相应的制备工艺及产品的性能也具有较大差别。丝网印刷<sup>[7-8]</sup>是制造柔性薄膜传感器最常用的一种传统方法,朱文虎等<sup>[9]</sup>使用十二烷基硫酸钠(SDS)对聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面进行亲水修饰后,利用丝网印刷技术制备了可拉伸电极,在0~100%的拉伸应变范围内实现了高灵敏度(灵敏度系数 $GF=4.6$ )。静电纺丝法<sup>[10]</sup>也是一种较常用的传感器制备方法,该方法制备过程简单,成本较低,制备出的纤维具有较高的比表面积和孔隙率,使得电子器件具有较好的敏感性和响应速度。骆懿等<sup>[11]</sup>基于高压静电纺丝工艺制备了P(VDF-TrFE)/锆钛酸铅(PZT)压电传感器,其灵敏度达到1.78 V/N,是纯P(VDF-TrFE)压电传感器的2.5倍。喷墨打印可以在微米尺度上直接打印所需图案,也是一种常用的柔性薄膜传感器制备方法<sup>[12-13]</sup>。Kao等<sup>[14]</sup>采用喷墨打印技术按需喷印碳纳米管油墨,制备出均匀且电阻稳定的CNT薄膜并用于制造应变传感器,在微应变应用领域表现出良好的应变响应。以上制备方法虽然较成熟,但均有一定缺陷。丝网印刷制备的传感器薄膜厚度均匀性较差,对准精度( $\pm 50 \mu\text{m}$ )限制了薄膜的厚度<sup>[15]</sup>,图案精度较低,影响了传感器的灵敏度及柔韧性。静电纺丝法制备的纤维稳定性较差,易受环境湿度、温度等因素影响,且制备过程中操作较复杂,需要考虑纤维的拉伸量和拉伸速度等参数。喷墨打印则存在最小特征尺寸低( $\sim 20 \mu\text{m}$ )、精度难以控制、操作复杂等问题<sup>[16]</sup>。

本文采用的柔性触觉传感器制备方法为非接触式、工艺简单、数字化控制、高精度、高分辨率( $10 \mu\text{m}$ )、易操作,可用于多种不同材料墨水的气溶胶喷射打印(AJP, Aerosol Jet Printing, Optomec, Inc. USA)。作为一种先进的制造工艺,气溶胶喷射打印技术通过将纳米材料以气溶胶的形式喷射到基底上并加热进行定向固化,实现了微米级尺度上的精准控制。该技术不仅可以在平面上进行打印,还可以在复杂的曲面和不规则形状上实现精细制

造。气溶胶喷射打印兼容多种溶剂,可有效雾化黏度为 $1\sim 1\,000 \text{ cP}$ ( $1 \text{ cP}=0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )的材料分散液<sup>[17-18]</sup>;根据墨水配方和打印速度,负载直径为 $\varnothing(0.05\sim 2) \mu\text{m}$ 的液滴;打印的单层薄膜厚度可在 $100 \text{ nm}\sim 10 \mu\text{m}$ 间调整,最小可实现的线宽几何特征分辨率约为 $10 \mu\text{m}$ ,为传感器和其他电子设备的精密制造提供了全新的可能性。采用气溶胶喷射打印技术制备的柔性压电触觉传感器,实现了对柔性传感器材料和结构的精准控制以及个性化图案设计,提高了其制备效率和传感器性能稳定性,降低了制造成本,进一步拓展了其应用范围。这种高速度、低成本的打印技术适用于功能薄膜、电子元件、生物传感器、光学器件等领域。

本文重点探究了气溶胶喷射打印柔性压电触觉传感器的方法,研究了基于Ag NPs导电气溶胶墨水和PVDF压电材料的触觉传感器,制备了PVDF墨水,分析了不同打印速度对银纳米导电线条的形态学尺寸及导电性能的影响,测试了柔性传感器极化处理前后的灵敏度响应性能。为了验证气溶胶喷射打印的柔性触觉传感器的重复性和稳定性,对传感器进行了1 000次循环加载、卸载实验测试,以全面剖析其在提高传感器性能、拓展应用领域等方面的潜力和挑战,并展望未来的发展方向和前景。

## 1 实验

### 1.1 气溶胶墨水的制备

气溶胶墨水制备的工艺流程如图1所示。首先,将聚偏二氟乙烯(PVDF,平均分子量 $M_w\sim 400\,000$ ,阿拉丁)颗粒加入N,N-二甲基甲酰胺(DMF,沪试,AR 99.5%,国药集团化学试剂有限公司)溶剂中,利用集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S,南北仪器有限公司)在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热下以 $500 \text{ r/min}$ 搅拌4 h以上,充分混合制成PVDF功能墨水,再加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP,沃凯,国药集团化学试剂有限公司)粘结剂,超声震荡一段时间后在室温下搅拌形成分散液。将分散液倒入真空抽滤装置(SHZ-D,南北仪器有限公司),在 $0.01 \text{ MPa}$ 真空度下抽滤20 min以消除分散液中产生的气泡,形成高密度PVDF墨水,从而提高气溶胶打印密度。电极材料采用银纳米颗粒导电油墨(Ag NPs,质量分数为50%,Metalon<sup>®</sup> JS-A426-AgNPs)。

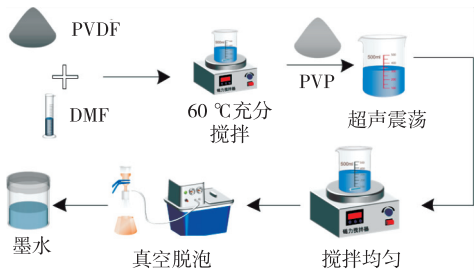


图1 气溶胶墨水制备的工艺流程

使用旋转粘度计(SNB-2,上海仪昕科学仪器有限公司)测得所调配墨水的动力黏度为179 cP,表明PVDF墨水在有机溶剂DMF中具有良好的溶解性,且均匀分散在溶剂中。墨水沉降速率较低,长时间内不产生沉降,表明该方法制备的PVDF墨水具备较高的打印适配性。墨水具体成分如表1所示。

表1 PVDF墨水成分

试剂	含量
聚偏二氟乙烯(PVDF)	6.79%
N,N-二甲基甲酰胺(DMF)	92.59%
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)((C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> )	0.62%

## 1.2 传感器的结构设计

气溶胶打印传感器的结构由基层层、下电极层、介电层、上电极层及封装层5部分组成,如图2(a)所示。本实验制备的压电型柔性压力传感器

将压力信号转换为电压信号,其传感机理来源于PVDF压电材料的压电效应(即受外力作用时会产生电荷分离和极化现象,如图2(b)所示),与传感器的结构具有密切关系。当压电材料受外力压缩或拉伸时,其内部的正负电荷发生位移,从而产生电势差,电压的大小与应变有关。压电常数 $d_{33}$ 体现了压电材料将机械能转化为电能的能力,是描述压电材料的压电性能最重要的参数,一般 $d_{33}$ 越大,压电体的压电性能越好<sup>[19]</sup>。

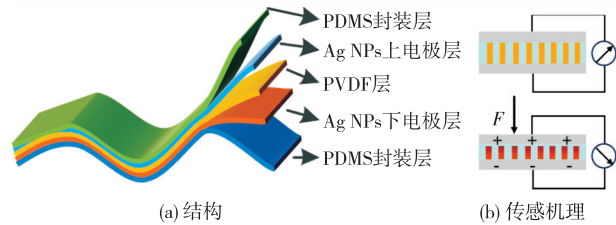


图2 柔性触觉传感器的结构及传感机理

## 1.3 柔性触觉传感器的制备

### 1.3.1 气溶胶喷射打印原理

AJP是一种无需掩膜处理、CAD驱动、非接触式的打印技术。AJP的雾化器有两种:超声波雾化器,其墨水黏度为0.5~50 cP;气动雾化器,其墨水黏度为50~1 000 cP。本实验配置的PVDF墨水黏度为179 cP,故采用气动雾化器对PVDF墨水进行雾化,原理如图3所示。

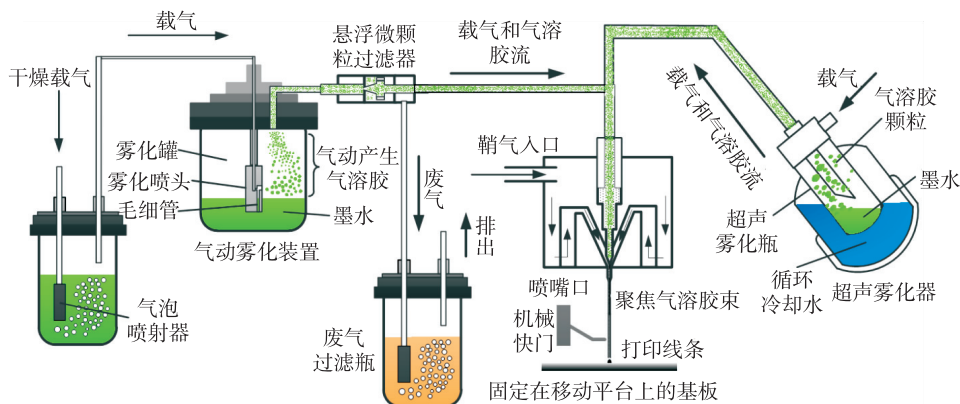


图3 气溶胶喷射打印原理

气动雾化器利用高速N<sub>2</sub>(~99.998%)气流将液体流剪切雾化成 $\varnothing(1\sim 5)\mu\text{m}$ 的小液滴,由虚拟冲击器筛选来自雾化器输送的气溶胶颗粒,通过载气输送气溶胶流至喷嘴处,然后利用鞘气雾化气溶胶颗粒,在打印头处经环形束缚气体约束形成微米级幅宽射流,最终气溶胶颗粒在基底表面区域沉

积,形成微米级的几何特征尺寸。而导电Ag NPs墨水由于黏度较低,宜采用超声波雾化,其雾化方式与气动不同,是使用超声波换能器雾化墨水。换能器在耦合流体储存器内产生高频压力波,压力波经耦合流体(通常是冷却循环水)传输到雾化器小瓶中。小瓶内,压力波使墨水雾化形成小液滴并随

载气沉积在衬底上。

### 1.3.2 柔性传感器的打印

采用聚二甲基硅氧烷(PDMS, Sylgard 184 硅胶, 道康宁, 无锡菲特斯电子科技有限公司)作为柔性触觉传感器的衬底, 通过控制 Sylgard 184 弹性体及其固化剂的配置比例得到与人体皮肤完全匹配的衬底封装层, 确保其与人体皮肤的紧密匹配。人体皮肤的弹性模量( $E$ )受力变形程度在  $0.42 \sim 0.85 \text{ MPa}$ <sup>[20]</sup>。根据 M. Arjun Hari 等<sup>[21]</sup>的研究结果, 主剂与固化剂不同混合比对应的变形程度对比结果<sup>[21]</sup>如表 2 所示。由表可见, 选择交联比为  $10:0.7$  的 PDMS 薄膜传感器层封装, 符合人体皮肤弹性模量较小、可拉伸性能较强的特点。

表 2 PDMS 薄膜的拉伸性能

混合比例	10:0.5	10:0.6	10:0.7	10:1	10:2	10:3
弹性模量/MPa	0.385	0.446	0.853	1.373	1.675	2.976

将得到的 PDMS 薄膜切割成所需形状并平铺到打印平台上作为柔性传感器的衬底, 用真空泵紧密吸附以防止打印过程中因工作平台的移动而产生错位。将气溶胶墨水倒入雾化瓶中进行雾化, 待雾化颗粒均匀稳定后进行打印。在 CAD 中导出预设的打印路径代码, 将气溶胶颗粒喷射到 PDMS 衬底上。电极层的打印参数见表 3 中的超声雾化工艺。设置打印的线条宽度为  $40 \mu\text{m}$ , 打印线条重叠区域为线宽的  $30\%$  ( $12 \mu\text{m}$ ), 可以实现线条在填充区域内均匀分布, 填充类型设置为“回”字形填充,

表 3 气溶胶墨水的 AJP 工艺参数

雾化方式	载气流速/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )	鞘气流速/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )	排气流速/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )	打印高度/mm	喷嘴直径/ $\mu\text{m}$	打印速度/ ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	线条重叠区/%	平台温度/ $^{\circ}\text{C}$	超声电流/A
气动	100	800	750	300	2	40	50	/	
超声	100	50	/	150	2	30	50	0.5	

### 1.4 传感器表征与测试

利用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini SEM 300)观察气溶胶喷射打印图案的表面形貌及断面特征, 观察气溶胶墨水雾化后的打印线条中颗粒堆积情况以及打印线条边缘状态, 分析加热固化后打印图案的孔隙特征及层间结构。

为了测量打印线条的电阻率, 以不同的打印速度分别打印几组导电银线, 分析打印速度对导线电

填充线在外边缘绘制轮廓并沿图案的周边逐渐向实体的中心螺旋, 形成传感器导电图案, 在该图案打印完成后重复多次打印以提高导电性能。将打印的电极图案置于干燥箱(101 型, 北京科维永兴仪表有限公司)中  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  固化  $10 \text{ min}$ 。由于本文所打印传感器的结构具有 3 层不同材料, 所以在电极层固化完成后需根据 CAD 代码中预先设置的定位点重新定位并打印下一层材料。为提高中间 PVDF 层的材料沉积密度并避免喷嘴堵塞, 载气和鞘气的流速设置参数见表 3 中的气动雾化工艺。中间层材料打印结束后, 在电热鼓风干燥箱中  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  固化  $2 \text{ h}$ 。最后根据定位点打印上电极层, 从而实现压电式的三明治结构。柔性触觉传感器的制备过程如图 4 所示。

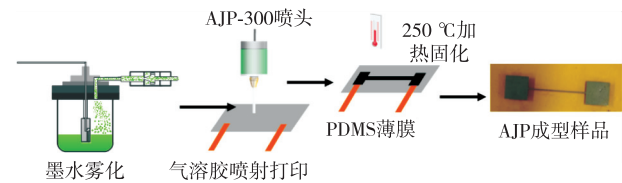


图 4 柔性触觉传感器的制备工艺流程

在测试压电特性之前, 采用高压热极化仪(ET2673D-4, 南京恩泰电子仪器)对 PVDF 薄膜进行极化处理, 提高其剩余极化强度。热极化前, PVDF 薄膜的上下表面均粘贴上铜带作为金属电极, 将带有电极的 PVDF 薄膜在  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10 \text{ kV/cm}$  电场下极化  $90 \text{ min}$ , 最后保持极化场强并冷却至室温, 将极化后的 PVDF 薄膜在室温下放置  $12 \text{ h}$  以上缓解应力。

学性能的影响。将导电气溶胶墨水打印在柔性衬底上, 预设图案为带电极引脚的长  $10 \text{ mm}$  的线条, 如图 4 中的 AJP 成型样品所示。用台式数字万用表测试印刷气溶胶导电油墨的电阻率(以  $10 \text{ mm}$  线条的电阻来表征), 用光学立式显微镜测量导电路径的宽度(以导电线条上的最大宽度为准)。

由于所制备的柔性触觉传感器对应变、压力、温度等外部激励均可以做出较灵敏的响应, 所以对

灵敏度的表征分为3组进行实验。在万能力学试验机(PY-880,普研电子)上进行压力和应变的灵敏度测试,在恒温加热平台上进行温度的灵敏度测试。实验中所产生的电信号均用数字万用表(DMM 6500,TEKTRONIK)采集。

在压力灵敏度测试中,将万能试验机的圆盘挤压在传感器上,以2 N的间隔施加压力,最大压力设置为100 N;极化后的传感器灵敏度增加,所以施加小间隔的压力,以0.5 N的压力间隔作用在传感器上,最大压力为5 N。在应变灵敏度测试中,万能试验机的夹具以4%的应变间隔拉伸传感器并加载应变,最大应变为20%。在温度灵敏度测试中,设置加热平台温度为20~60 ℃,以5 ℃的间隔升温。为了保证实验结果的有效性和可靠性,加热平台在每个温度点分别保温1 min,测试3次并取平均值作为该温度下柔性传感器的响应值。在以上测试中,数字万用表的采样频率均为30 Hz,万能试验机夹具的加载与卸载速度分别设定为5 mm/min和10 mm/min<sup>[22-23]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气溶胶打印传感器的形貌表征

气溶胶喷射打印的传感器局部线条的SEM形貌特征如图5所示。由图可见,打印线条痕迹明显,基本不存在孔隙等缺陷,线条宽度约为150 μm,线条形貌良好。

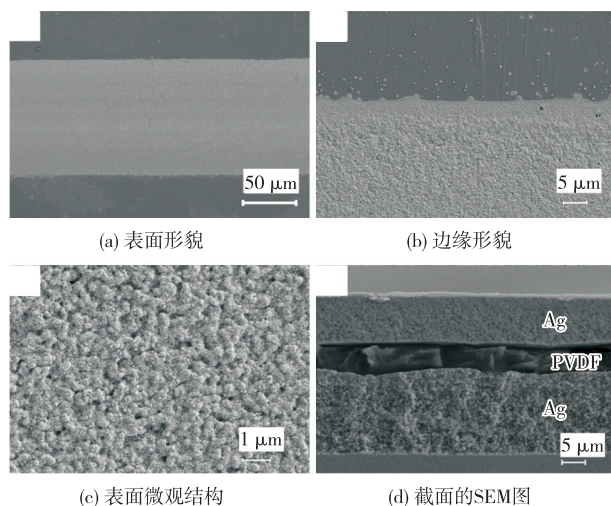


图5 气溶胶打印柔性传感器SEM形貌

由图5(b)可见,打印线条的边缘轮廓相对平整,但存在少部分因过喷现象导致液滴飞溅产生的卫星液滴。由图5(c)可见,打印线条的内部微观形

貌,Ag NPs颗粒度较大且紧密堆积,线条密度较高,表明载气流量充足,气溶胶携带的微液滴较多,形成了致密的线条。由图5(d)可见,传感器同组分截面连续且均匀,没有开裂等缺陷。同种材料结构无明显差异,呈现细晶粒和均匀的微观结构,且密度很高。

PVDF压电薄膜的厚度对其电学性能、机械性能和压电性能都有影响。PVDF压电薄膜的厚度越小,其灵敏度越高,但力学性能会变差<sup>[24]</sup>。气溶胶喷射打印的各层厚度如图6所示。为使传感器在获得更高灵敏度的同时具有一定的力学性能,实验中PVDF层打印5遍,其平均厚度为8.8 μm。由于银电极层墨水材料黏度、密度及雾化气溶胶颗粒较大,打印2遍即可得到致密厚实的电极层,上、下电极层平均厚度分别为14.00 μm、14.56 μm。图6插图为Ag与PVDF截面,由图可看出两层之间无明显的层间孔隙,表明在AJP工艺中各层连接良好。

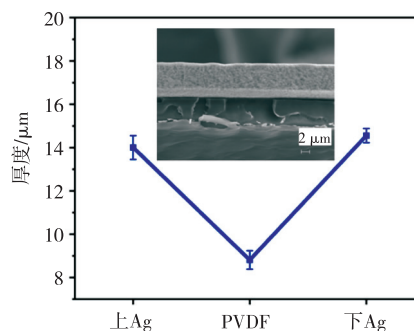
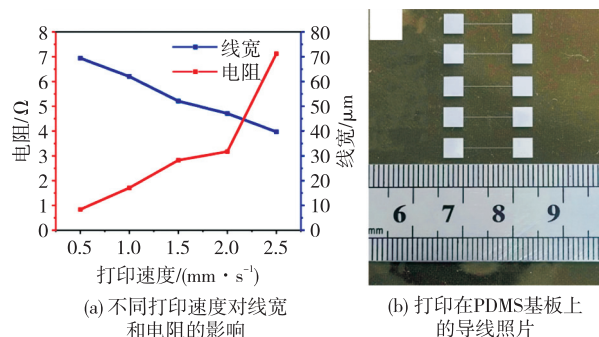


图6 气溶胶喷射打印上、下Ag电极层及PVDF的厚度

### 2.2 打印速度对导线电导率的影响

设置打印机移动平台的速度分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mm/s,将导电气溶胶墨水以不同的打印速度喷射到柔性衬底上,分析不同打印速度对导线宽度与电导率的影响。电阻与线宽的测试结果及打印的导线照片如图7所示。



(a) 不同打印速度对线宽和电阻的影响

(b) 打印在PDMS基板上的导线照片

图7 用导电Ag NPs气溶胶墨水打印的10 mm导线

虽然导电墨水的黏度、喷嘴内径和气溶胶喷射

流量是确定的,但打印速度对导线的宽度和导电性仍有影响。由图 7 (a)可看出,在其他条件一致的情况下,气溶胶打印导线的宽度随着打印速度的增加而减小,而其导电性随着打印速度的增加而变差,这符合传统的电阻定律:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (1)$$

式中: $R$  为导线电阻; $L$  为导线长度; $S$  为打印导线固化后的横截面积; $\rho$  为材料的电阻率。在打印速度增加时,打印的导线宽度减小,横截面积  $S$  也随之减小, $L=10$  mm 固定不变,所以电阻会增大。打印速度越快,制备效率越高,但会使导线的导电性能变差,影响传感器的性能。为了获得较细的打印线条,提高打印分辨率,同时保证较强的导电性能,综合分析导线中银纳米颗粒的填充密度以及导线的电学性能和制备效率,实验选择 2 mm/s 的打印速度制备了后续测试样品。

### 2.3 灵敏度

#### 2.3.1 未极化的传感器灵敏度

气溶胶喷射打印的柔性多模态触觉传感器对压力、应变及温度均产生了微弱信号,这主要归因于 PVDF 中非极性的  $\alpha$  相向极性  $\beta$  相的转变。首先,溶剂 DMF 的极性会对 PVDF 晶相产生一定的影响,在溶液极性的作用下,PVDF 薄膜中  $\alpha$  相倾向于转变成  $\beta$  晶相<sup>[25-26]</sup>。其次,最主要的因素是在墨水经气动雾化形成气溶胶的过程中受到的剪切力作用,以及打印喷头受到的剪切力作用<sup>[27]</sup>。剪切力作用加强,PVDF 分子链在剪切力作用下发生转向,由非极性的  $\alpha$  相转变生成更多的极性压电  $\beta$  相<sup>[28]</sup>,促使 PVDF 中各向同性的晶相态和非晶相态在力的方向上定向。

图 8 为气溶胶喷射打印的柔性触觉传感器的灵敏度测试结果,利用传感器对外部激励的响应敏感程度分析其灵敏度特性。产生初始电压的原因在于测试时为固定传感器而施加的初始力。由图 8 (a)可知,当施加外部压力时,由于传感器的挤压变形,压电材料内部的正负电荷发生位移,从而形成电势差产生电信号,随着压力的增加,输出电压信号值随之增加。压电传感器呈现出良好的线性度,压力拟合曲线为

$$y = \begin{cases} 1.29x - 8.98 & x \leq 30 \\ 0.13x + 22.19 & x > 30 \end{cases} \quad (2)$$

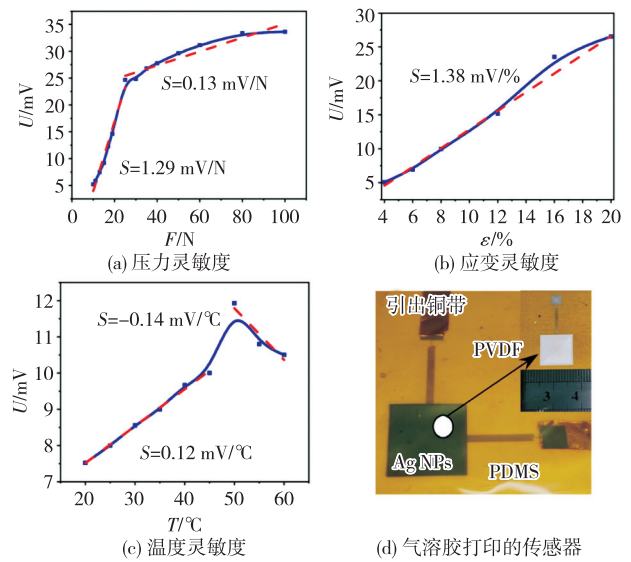


图 8 未极化时气溶胶打印的柔性触觉传感器性能测试根据压力的压电灵敏度计算公式<sup>[11]</sup>:

$$S_{\text{pressure}} = \frac{\partial U}{\partial F} \quad (3)$$

由式(3)可知,灵敏度为电压对力的偏导值,故由压电传感器的拟合曲线可以计算出其灵敏度。在施加的外部压力低于 30 N 时,该柔性压电触觉传感器灵敏度为 1.29 mV/N,而在施加的外部压力超过 30 N 时,其灵敏度降低为 0.13 mV/N。这可能是由于压力过大使得传感器本身的形变过高,导致材料表面电荷密度减小,输出信号幅值逐渐到达检测力范围的上限,使其失去原有的线性度。

由图 8(b)可知,柔性触觉传感器的输出电压信号值随着应变程度的增加而增加,表现出良好的线性度。应变拟合曲线为

$$y = 1.38x - 0.93 \quad (4)$$

应变的压电灵敏度为

$$S_{\text{strain}} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon} \quad (5)$$

同理,由压电传感器的拟合曲线可计算出其应变灵敏度,该柔性压电触觉传感器在 4%~20% 线性范围内灵敏度为 1.38 mV/%。

由图 8(c)可知,随着温度从 20 °C 增加到 45 °C,柔性触觉传感器输出电压信号值逐渐增强。温度拟合曲线为

$$y = 0.12x + 5.47 \quad (6)$$

温度的压电灵敏度为

$$S_{\text{temp}} = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (7)$$

同理,由压电传感器的拟合曲线可计算出其温度灵敏度,在 20~45 °C 线性范围内灵敏度为 0.12 mV/°C,产生了明显的正温度效应。当温度继续增加至 45~55 °C 时,传感器的输出信号随着温度升高而下降,产生了较明显的负温度效应,这与材料自身受热后的状态相关,但这已超出了一般的触觉温度范围,故不影响传感器的正常使用。

在打印过程中 PVDF 极性相的增加还会受到其他因素的影响,如气溶胶喷射打印的虚拟粒子冲击器产生的电压作用、打印平台温度作用等,但这些影响都较微弱。因此,为使传感器表现出更出色的性能,仍需将 PVDF 进行极化处理。

### 2.3.2 高压极化后的传感器灵敏度

为了改善柔性触觉传感器的输出性能,将带有电极的 PVDF 薄膜在 80 °C 油浴温度、10 kV/cm 电场下极化 90 min,然后保持极化场强并冷却至室温,将极化后的 PVDF 薄膜在室温下放置过夜以缓解应力。对极化后的传感器进行测试,其表征方法与未极化传感器保持一致,结果如图 9 所示。测试结果表明,经过高压极化后,同在 10 N 压力下传感器的输出幅值从极化前的约 20 mV 增加到 140 mV,增幅近 6 倍,其原因在于高压极化使 PVDF 复合薄膜内部产生了更多的压电 β 相,从而使传感器的压电效应明显增强<sup>[29]</sup>。

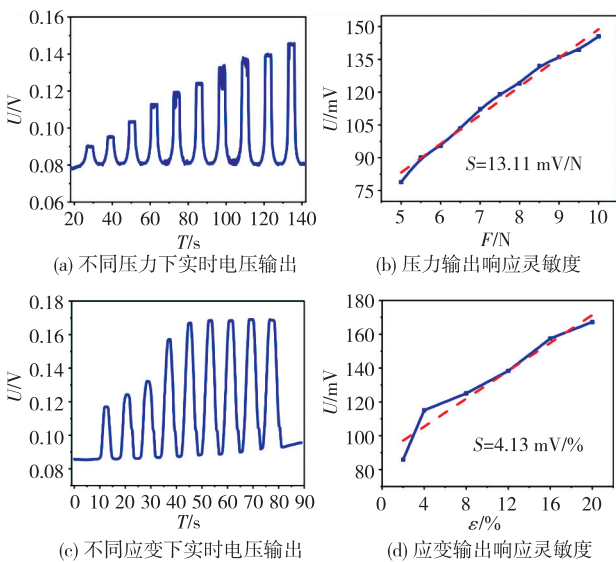


图 9 气溶胶喷射打印传感器高压极化后的灵敏度测试

气溶胶喷射打印的柔性多模态触觉传感器经过极化后呈现出更好的线性度,压力、应变的拟合曲线分别为

$$y = 13.11x + 17.66 \tag{8}$$

$$y = 4.13x + 88.85 \tag{9}$$

同理,由式(8)-(9)可以计算出压电传感器的灵敏度,压力灵敏度从极化前的 1.29 mV/N 增加到 13.11 mV/N,增幅近 10 倍。应变灵敏度在极化后也有明显提升,在应变范围 0~20% 内从极化前的 1.38 mV/% 增长到 4.13 mV/%,增幅为 2 倍。由此可见,高压极化后传感器对压力、应变的灵敏度有所提高,表现出较好的灵敏度等响应性能。

### 2.4 动态性能

重复性和稳定性是柔性触觉传感器动态响应性能的两个重要参数。本文对气溶胶打印的柔性触觉传感器的动态性能进行了测试,分析其循环稳定性,测试结果如图 10-11 所示。在 1 000 次应变循环和压力循环下对柔性多模态触觉传感器进行测试<sup>[30-32]</sup>。动态测试的应变和压力分别设为 12% 和 10 N,加载和卸载力的速度设为 120 mm/min,输出信号为柔性触觉传感器的实时电压信号,用数字万用表捕获采集。

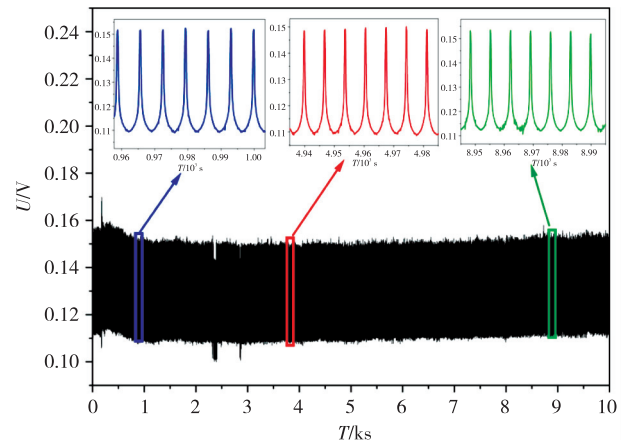


图 10 柔性触觉传感器 1 000 次压力循环测试结果

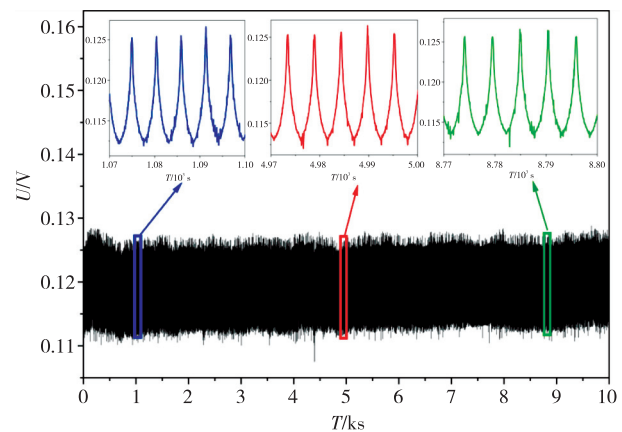


图 11 柔性触觉传感器 1 000 次应变循环测试结果

由测试结果分析可知,传感器的输出信号在测试周期刚开始时发生了不同程度的增大或减小的震荡,然后信号逐渐趋于稳定。这种现象出现的主要原因可能是传感器的电极层与介电层之间的导电连接需要达到一定的压力刺激才能激活电势差,压电复合材料内部的电荷重新排列需要达到一定的刺激阈值才能形成。在循环加载与卸载过程中,输出信号产生了多个峰值,图 9-10 分别显示了压力、应变循环测试中前、中、后 3 个不同阶段的信号,在 10 N 恒力按压下产生了约 150 mV 的稳定输出幅值,在 12% 恒定施加应变下产生了约 125 mV 的稳定输出幅值。经过近 1 000 次的循环实验,传感器的输出信号仍然保持一定的稳定性,不仅幅值始终保持一致,且始终呈现出相似的波形,表明气溶胶喷射打印的 PVDF 材料柔性传感器具有较好的重复性和循环稳定性,在智能机器人及电子皮肤的触觉传感领域有着极大的应用前景。

## 2.5 应用验证

为了验证气溶胶喷射打印的柔性触觉传感器具有应变、压力多模态响应监测功能,对所制备的传感器进行了应用验证。图 12(a)展示了佩戴在灵巧手上进行手指弯曲的传感器照片和应变测试结果。图 12(b)为传感器在灵巧手按压刺激下的照片和压力测试结果。图 12(c)为传感器在灵巧手接触恒温加热板温度刺激下的照片和温度测试结果。

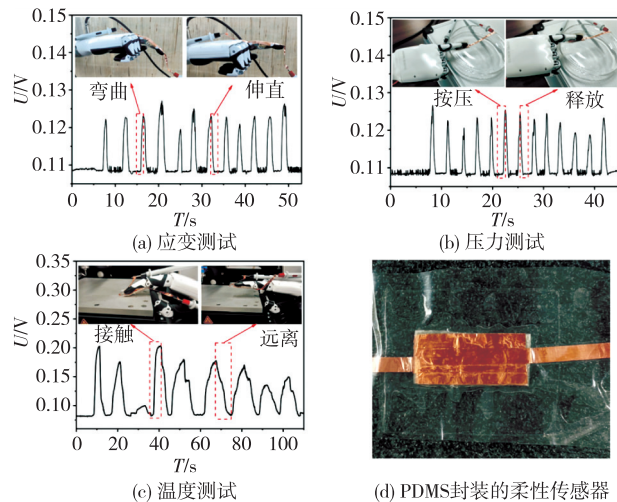


图 12 应变、压力和温度多模态响应验证

根据各项测试结果的响应时间来看,压力和应变引起的传感器信号响应比温度引起的响应更快,这表明敏感材料的受热膨胀速度不如直接施加外力而引起的传感器变形速度快。因此,该传感器可

以同时检测外部机械和温度刺激,并且能在一定程度上通过信号响应时间来区分、识别刺激的种类。因此,由气溶胶喷射打印制备的柔性触觉传感器在智能可穿戴设备以及电子皮肤领域具有巨大的应用潜力。

## 3 结论

本文制备了传感器 PVDF 墨水,并通过气溶胶喷射打印制备了柔性触觉传感器。研究了导电气溶胶墨水的打印速度对导线电学性能的影响,分析了所制备传感器的性能,得出如下结论:

1) 制备的气溶胶墨水动力黏度为 179 cP,表明 PVDF 墨水在 DMF 有机溶剂中具有良好的溶解性,且均匀分散在溶剂中,具有较高的气溶胶打印适配性。

2) 提高打印速度可减小导线宽度,虽然提高了打印效率,但会使导电性能变差。打印速度为 2 mm/s 时,电阻为 3.173  $\Omega$ ,线条宽度为 0.047 1 mm,与其他打印速度下的电阻和线宽相比,电阻增加小,线条宽度适中。因此,打印速度为 2 mm/s 时,打印效率较高且导电性能相对较优。

3) 气溶胶打印的柔性多模态触觉传感器未极化时对温度、应变和压力的响应灵敏度分别为 1.29 mV/N、1.38 mV/%、0.12 mV/ $^{\circ}\text{C}$ 。PVDF 材料经极化处理后,同在 10 N 压力下,传感器的输出幅值从 20 mV 左右增加到 140 mV,增幅近 6 倍,且压力、应变灵敏度也得到较大的提升(分别提升至 13.11 mV/N、4.13 mV/%)。因此,在合理范围内增加极化电场强度、温度和时间以改善压电性能,是提高传感器灵敏度的关键方法。

4) 在压力、应变循环稳定性测试中,前、中、后 3 个不同阶段的输出电压呈现出一致的幅值和相似的波形,表明气溶胶喷射打印的 PVDF 材料柔性传感器经过 1 000 次循环仍具有稳定的输出。

通过实验验证了柔性多模态触觉传感器在多种应用领域中的潜在价值和广泛应用前景。通过传感器对手指屈伸、手指按压和加热温度的响应测试,证明其在多模态感知中表现出色。该传感器设计可以在健康监测设备、柔性智能机器人、智能电子皮肤等触觉领域发挥重要作用,为相关技术的发展提供新的可能性和机遇。

## 参考文献:

[1] PARK M, BOK B G, AHN J H, et al. Recent ad-



- vances in tactile sensing technology[J]. *Micromachines*, 2018, 9(7): 321.
- [2] PYO S, LEE J, BAE K, et al. Recent progress in flexible tactile sensors for human-interactive systems: From sensors to advanced applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(47):2005902.
- [3] YANG J C, MUN J, KWON S Y, et al. Electronic skin: Recent progress and future prospects for skin-attachable devices for health monitoring, robotics and prosthetics[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(48):1904765.
- [4] CHEN H, LYU L, ZHANG J, et al. Enhanced stretchable and sensitive strain sensor via controlled strain distribution[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2):218.
- [5] KOU H, ZHANG L, TAN Q, et al. Wireless flexible pressure sensor based on micro-patterned graphene/PDMS composite[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 277:150-156.
- [6] KIM M O, PYO S, OH Y, et al. Flexible and multi-directional piezoelectric energy harvester for self-powered human motion sensor[J]. *Smart Materials and Structures*, 2018, 27(3):035001.
- [7] LEE B Y, CHEON C I, KIM J S, et al. Low temperature firing of PZT thick films prepared by screen printing method[J]. *Materials Letters*, 2002, 56(4): 518-521.
- [8] MAAS R, KOCH M, HARRIS N R, et al. Thick-film printing of PZT onto silicon[J]. *Materials Letters*, 1997, 31(1/2):109-112.
- [9] 朱文虎, 孙奉琳, 王蓉, 等. 基于丝网印刷制备的导电水凝胶基可拉伸应变传感器[J]. *材料导报*, 2024, 39(5): 1-13.  
ZHU Wenhui, SUN Fenglin, WANG Rong, et al. Conductive hydrogel-based stretchable strain sensors based on screen-printed preparations[J]. *Materials Reports*, 2024, 39(5):1-13.
- [10] CUI M, HOU T, TONG J, et al. Flexible piezoelectric tactile sensor with cilia-inspired structures based on electrospun PVDF/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofibers[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, 22(24):24430-24438.
- [11] 骆懿, 王东祥, 赵治栋, 等. 一种基于高压静电纺丝工艺制备的 P(VDF-TrFE)/PZT 压电传感器及其在睡眠监测中的应用[J]. *传感技术学报*, 2024, 37(2): 345-352.  
LUO Yi, WANG Dongxiang, ZHAO Zhidong, et al. A P(VDF-TrFE)/PZT piezoelectric sensor based on high voltage electrospinning technology and its application in sleep monitoring[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2024, 37(2):345-352.
- [12] LEE D H, DERBY B. Preparation of PZT suspensions for direct ink jet printing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6):1069-1072.
- [13] WANG T, DERBY B. Ink-jet printing and sintering of PZT[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(8):2053-2058.
- [14] KAO H L, CHO C L, CHANG L C, et al. A fully inkjet-printed strain sensor based on carbon nanotubes[J]. *Coatings*, 2020, 10(8):792.
- [15] KWOK C K, DESU S B. Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8:339-344.
- [16] ZHANG Y, LIU C, WHALLEY D. Direct-write techniques for maskless production of microelectronics: A review of current state of the art technologies[C]//Beijing, China: 2009 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, IEEE, 2009:497-503.
- [17] 吴语. 气溶胶喷射打印制备 MXene 电极薄膜及其微结构控制研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.  
WU Yu. Study on aerosol jet printing of MXene-based electrode film and microstructure regulation[D]. Ganzhou, Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [18] AGARWALA S, GOH G L, DINH LE T S, et al. Wearable bandage-based strain sensor for home health-care: Combining 3D aerosol jet printing and laser sintering[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(1):218-226.
- [19] 侯星宇, 郭传飞. 柔性压力传感器的原理及应用[J]. *物理学报*, 2020, 69(17): 70-85.  
HOU Xingyu, GUO Chuanfei. Sensing mechanisms and applications of flexible pressure sensors[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(17):70-85.
- [20] PAWLACZYK M, LELONKIEWICZ M, WIECZOROWSKI M. Age-dependent biomechanical properties of the skin[J]. *Advances in Dermatology and Allergology/Postępy Dermatologii i Alergologii*, 2013, 30(5): 302-306.
- [21] HARI M A, KARUMUTHIL S C, VARGHESE S, et al. Performance enhancement of flexible and self-powered PVDF-ZnO based tactile sensors[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, 22(10):9336-9343.
- [22] MENG Q, KENELAK V, CHAND A, et al. A highly flexible, electrically conductive, and mechanically ro-

- bust graphene/epoxy composite film for its self-damage detection[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(34):48991.
- [23] YANG H, GONG L H, ZHENG Z, et al. Highly stretchable and sensitive conductive rubber composites with tunable piezoresistivity for motion detection and flexible electrodes[J]. *Carbon*, 2020, 158:893-903.
- [24] 熊琦. PVDF 压电薄膜的力学性能和压电效应实验研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2018.
- XIONG Qi. Experimental study on mechanical properties and piezoelectric effect of PVDF piezoelectric film [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [25] 陈雨晴, 周峻, 吴锴, 等. 聚偏二氟乙烯(PVDF)多晶型特征的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2022, 55(4): 1-12.
- CHEN Yuqing, ZHOU Jun, WU Kai, et al. Research progress in polyvinylidene fluoride (PVDF) polycrystalline characteristics[J]. *Insulating Materials*, 2022, 55(4): 1-12.
- [26] GREGORIO J R. Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(4): 3272-3279.
- [27] 杨红. PVDF 基压电器件的直写成型与性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2023.
- YANG Hong. Research on direct writing molding and performance of PVDF-based piezoelectric devices[D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [28] BODKHE S, TURCOT G, GOSSSELIN F P, et al. One-step solvent evaporation assisted 3D printing of piezoelectric PVDF nanocomposite structures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(24):20833-20842.
- [29] 叶芸, 郭太良, 蒋亚东, 等. PVDF 薄膜的极化及其电性能研究[J]. *电子科技大学学报*, 2012, 41(3):463-466.
- YE Yun, GUO Taiyang, JIANG Yadong, et al. Investigation on poling and electric properties of PVDF films[J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*, 2012, 41(3):463-466.
- [30] SEKINE T, ABE M, MURAKI K, et al. Microporous induced fully printed pressure sensor for wearable soft robotics machine interfaces [J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2020, 2(12):2000179.
- [31] GUO Z, YU P, LIU Y, et al. High-precision resistance strain sensors of multilayer composite structure via direct ink writing: Optimized layer flatness and interfacial strength[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 201:108530.
- [32] WANG Y F, SEKINE T, TAKEDA Y, et al. Printed strain sensor with high sensitivity and wide working range using a novel brittle-stretchable conductive network[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31):35282-35290.