

碳纳米管/聚二甲基硅氧烷复合薄膜的制备及力敏特性研究

安萍 郭浩 陈萌 赵苗苗 杨江涛 刘俊 薛晨阳 唐军

Preparation and force-sensitive properties of carbon nanotube/polydimethylsiloxane composites films

An Ping Guo Hao Chen Meng Zhao Miao-Miao Yang Jiang-Tao Liu Jun Xue Chen-Yang Tang Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 237306 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.237306

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237306>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[封装进过渡金属原子的单壁碳纳米管:密度泛函理论研究](#)

刘曼, 闫强, 周丽萍, 韩琴

2014, 63(7): 077302. 全文: [PDF \(835KB\)](#)

[碳纳米管-聚乙烯复合材料界面 \$\rho\$ 阚苑治](#)

张忠强, 丁建宁, 刘珍, Y. Xue, 程广贵, 凌智勇

2012, 61(12): 126202. 全文: [PDF \(2423KB\)](#)

[基于非平衡 Green 函数理论的峰值掺杂-低掺杂漏结构碳纳米管场效应晶体管输运研絨](#)

刘兴辉, 张俊松, 王绩伟, 敖强, 王震, 马迎, 李新, 王振世, 王瑞玉

2012, 61(10): 107302. 全文: [PDF \(2279KB\)](#)

[多壁碳纳米管薄膜的压阻效应研究](#)

王永田, 刘宗德, 易军, 薛志勇

2012, 61(5): 057302. 全文: [PDF \(529KB\)](#)

[氧化钨纳米线-单壁碳纳米管复合型气敏元件的室蟹 O₂ 敏感性能与机理](#)

秦玉香, 王飞, 沈万江, 胡明

2012, 61(5): 057301. 全文: [PDF \(892KB\)](#)

碳纳米管/聚二甲基硅氧烷复合薄膜的制备及力敏特性研究*

安萍 郭浩 陈萌 赵苗苗 杨江涛 刘俊[†] 薛晨阳 唐军[‡]

(中北大学, 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051)

(中北大学, 电子测试技术国家重点实验室, 太原 030051)

(2014年6月15日收到; 2014年8月9日收到修改稿)

针对传感器的敏感单元发展需求, 提出了一种碳纳米管复合材料. 该材料是以碳纳米管作为填充粒子, 结合聚二甲基硅氧烷(PDMS)有机基体, 采用超声共混方法制备的一种新型传感器敏感元件. 详细分析研究了复合材料的制备工艺参数, 以及在不同工艺参数下该复合材料的力敏特性. 扫描电镜测试表明碳纳米管在PDMS中分散均匀且镶嵌良好. 通过对不同体积分数的碳纳米管与PDMS复合材料进行电学性能测试, 研究薄膜的“力-电阻”和“力-电容”耦合性能, 测试了薄膜结构的力敏效应. 计算得到复合薄膜材料的压阻灵敏度因子达到40, 压电容灵敏度因子达到70. 实验研究表明, 通过改变碳纳米管与PDMS的比例, 可以很好地调节其电子输运特性以及电阻和电容的应力敏感特性, 可以为该类型的力敏材料在不同的力敏传感技术领域提供新的研究思路.

关键词: 碳纳米管, 聚二甲基硅氧烷复合材料, 力敏传感, 高灵敏度

PACS: 73.63.Fg, 62.23.St, 81.07.De, 82.35.Np

DOI: 10.7498/aps.63.237306

1 引言

力敏传感技术在航空航天、地质勘探、医疗器械等生活、生产的各个领域都有着广泛的应用需求. 力敏传感是通过拉伸或弯曲应变片, 对应变片产生弹性形变来实现对试件表面力学信息采集标定. 应变片通常贴于弹性敏感体上^[1,2]或是粘贴到被测试件的表面^[3], 因此, 通常要求应变片具有良好的可拉伸性、可靠性及粘连性.

碳纳米管(CNT)具有优异的力学、电学、热导性能, 且结构稳定、韧性强, 是一种高灵敏的力学敏感材料, 压阻灵敏度因子高达2900^[4-6], 是新一代的力敏传感材料. 而聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种成本低、可拉伸、易制备的高分子聚合物材料, 具

有良好的耐腐蚀、黏性可控特性, 为常见的复合薄膜有机基质^[7,8]. 结合CNT和PDMS材料的特性, 有望开发一种新型的应变片式力敏传感结构.

以CNT和PDMS材料混合制备成的复合薄膜已被验证具有良好的压阻敏感特性^[7]. 然而, 研究中我们发现, 该复合薄膜不仅有“力-电阻”敏感特性, 而且也有“力-电容”敏感特性. 结合两种敏感机理的优点进行同步测量, 可以实现两种测试方法的互补, 进而提高力敏检测精度.

因此, 实验中我们结合CNT和PDMS的材料特性制备了不同密度的应变片式复合薄膜, 研究了不同浓度下复合薄膜的“力-电阻”和“力-电容”特性, 该结构的压阻灵敏度因子达到40, 压电容灵敏度因子达到70, 具有高的力敏感特性, 使得该复合

* 国家自然科学基金国家基础科学人才培养基金(批准号: 91123016)、国家自然科学基金(批准号: 61171056)、国家自然科学基金青年基金(批准号: 51105345)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB723404)、国家杰出青年科学基金(批准号: 51225504)和山西省高等学校优秀青年学术带头人支持计划资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: liuj@nuc.edu.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: tangjun@nuc.edu.cn

薄膜材料可应用到不同的力敏传感技术领域。

2 材料及实验方法

制备CNT复合薄膜所需的原材料,主要有粒径尺寸为10 nm,长度为1 μm 的CNT颗粒,胶状PDMS聚合物及PDMS固化剂.在千级洁净室制备CNT复合薄膜,洁净室温度为20 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度为60%.首先,用电子天平称取一定体积分数混酸处理好的CNT并倒入烧杯中,加入一定量无水乙醇后,在超声波清洗器中超声分散,超声时产生的局部高温或强的冲击波,可较大幅度地削弱纳米颗粒间的作用力,有效防止纳米颗粒团聚.温度控制在30 $^{\circ}\text{C}$ 下超声2 h,即可得到分散良好的CNT悬浮液.然后,加入PDMS主剂,在150 $^{\circ}\text{C}$ 的烘烤机上加热,目的是让无水乙醇挥发完,冷却后加入一定比例的固化剂搅拌,再将烧杯放入真空烘箱中,抽真空脱除气泡约1 h.最后,将脱除气泡的混合物倒入模具中再抽真空,在烘箱中固化2 h(温度为70 $^{\circ}\text{C}$),至此制得厚度为0.2 cm,面积为3 cm \times 3 cm,体积分数分别为0.5%, 0.75%, 1%, 1.25%, 1.5%, 2%, 3%, 5%的固体CNT/PDMS复合薄膜(以下简称为复合薄膜).

用JSM-6700F扫描电子显微镜(SEM)观察复

合薄膜材料中CNTs的分散性和镶嵌结果;采用精密半导体参数分析仪(Agilent 4156C)、阻抗分析仪(Agilent 4284A)研究分析复合薄膜材料的电学特性.

实验中我们采用一个简单的质量块机械结构,加压装置包括一个固定部件和一个螺旋测微仪,使加压装置固定在精密隔振平台上,在固定部件上固定复合薄膜材料,另一层通过转动螺旋测微仪对质量块部分挤压,从而在复合结构上产生应变,即对复合薄膜产生压力,在复合薄膜上粘贴一层双面导电铜膜,屏蔽线焊接到双面导电铜膜的一面上作为电极,将试样固定在导电性能良好的两夹头之间,并连接到半导体特性分析仪(4156C)和精密阻抗特性分析仪(4284A)上,屏蔽线和加压装置与复合薄膜及测量仪器构成完整的电路,实验中噪声电流为0.5 pA.

3 实验结果与讨论

3.1 复合薄膜的结构测试——薄膜形貌特性表征

实验中采用SEM分析表征复合薄膜材料的分散均匀性,结果如图1所示.从图1可以看出,CNT

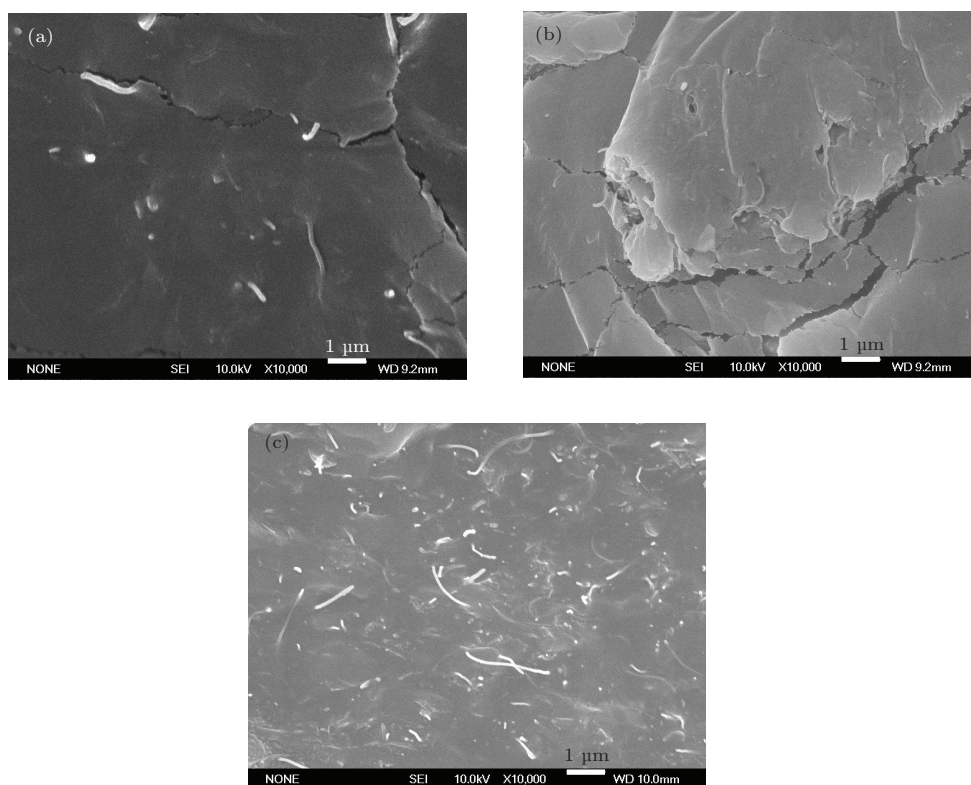


图1 不同体积分数CNT复合薄膜的SEM图像 (a) 0.5%; (b) 1.5%; (c) 5%

均匀地分散在PDMS基质中,且镶嵌在PDMS中,制备的复合薄膜材料均匀性良好.图1(a)为CNT体积分数为0.5%的复合薄膜材料的SEM图像,由图1(a)可知,由于CNT体积分数较小,彼此之间并没有互相连接,间距较大,没有形成导电网络.随着CNT体积分数的增加,CNT彼此间的距离在减小,如图1(b)所示.继续增大CNT的体积分数,CNT彼此间的距离进一步减小,发生连接,如图1(c)所示,可以观察到CNT在比较集中的区域形成大量导电网络,同样在复合薄膜内部也可形成导电网络.

3.2 复合薄膜的电学特性测试

3.2.1 复合薄膜的电导率特性

电导率的大小不仅和物质的材料有关,而且还与材料的温度有关,为此测试环境为室温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为60%.实验中将不同体积百分比的CNT掺入到PDMS基质中,制备了0.5%,0.75%,1%,1.25%,1.5%,2%,3%,5%共8种不同体积分数的CNT复合薄膜,根据样品长度和截面积来计算复合薄膜的电导率.图2为复合薄膜电导率随CNT体积分数的变化.

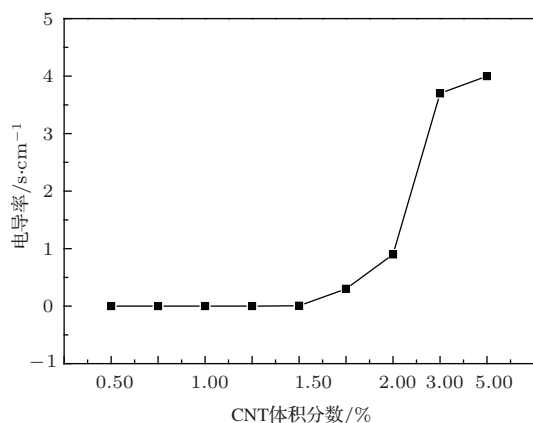


图2 复合薄膜电导率随CNT体积分数的变化

由图2可知:当CNT体积分数较小时,复合薄膜的电导率变化比较缓慢且非常小,该区域为高阻区,复合薄膜表现为绝缘特性,这是因为此时CNT体积分数较低,CNT之间间距没形成导电网络,因此表现为绝缘特性;当CNT体积分数为1%—3%时,复合薄膜的电导率迅速增大,该区域称为渗流区,复合薄膜表现为半导体特性,因为,CNT体积分数增高,CNT之间间距变小,但间距小于10 nm时,CNT之间就会发生电子隧穿特性^[9],实现导电,

表现出半导体特性,且该区域复合薄膜的压阻特性最好;当CNT体积分数大于3%时,复合薄膜的电导率变化平缓,该区域称为饱和区,复合薄膜表现为导体特性,电导率最大约为 $4\text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,复合薄膜内CNT之间形成导电网络,能够导电,因此具有导体特性.

3.2.2 复合薄膜的介电常数

介电常数是材料电容量特性的指标,在定温定频条件下,介电常数越大,表明材料的电容量越大.

图3为复合薄膜介电常数随CNT体积分数的变化.随CNT含量的增加,复合薄膜的介电常数先缓慢变化,然后迅速增大,最后饱和,类似于电导率特性.这是因为CNT填充到PDMS基质中,CNT之间被PDMS隔离开,当有交流电场通过时,CNT之间类似平板电容器一样传递电子,实现导电,PDMS中的CNT之间形成多个微小的电容器,大量的微小电容器的存在提高了复合薄膜的电容量,也就是复合薄膜的介电常数发生了相应的变化.当CNT体积分数较低时,CNT之间间距较大,电子不能传输,此时电容较小,介电常数较小;随着CNT体积分数的增加,CNT之间的间距变小,电子能够隧穿之后,电容开始急剧增大,介电常数也就增大;直到最后体积分数增大到CNT之间互连,电容不再增大,介电常数稳定,此时介电常数主要取决于CNT本身^[10-12].

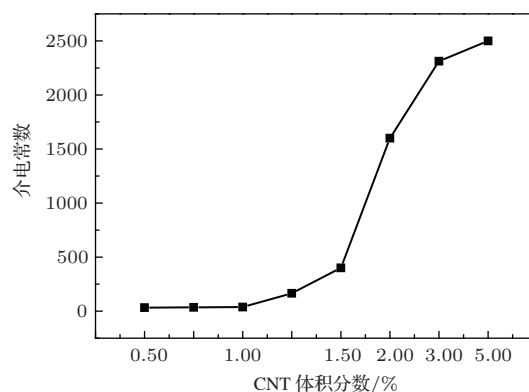


图3 复合薄膜介电常数随CNT体积分数的变化

3.2.3 复合薄膜的阻抗角度

图4为不同体积分数CNT复合薄膜阻抗角的变化.由图4可看出,体积分数较低时,阻抗角变化不大,在 90° 左右.阻抗实部为电阻,开始以导电为主,虚部为电抗,阻抗角是用虚部来描述,主要由颗粒间的电容所决定,阻抗角的大小与电容成正比.随着CNT体积分数的增大,颗粒之间间距减小,从

而使电容总量增大, 形成多个微小的电容器, 多个电容器的存在提高了复合薄膜的电容值, 从而使阻抗角度开始变大. 当体积分数达到渗流阈值时, 复合薄膜内部导电网络增多, 颗粒之间间距减小, 当浓度达到一定值时, 颗粒之间接触并导通, 颗粒之间不存在电容特性, 电容降低, 随之阻抗角度也降低, 直线下降达到最小值, 复合薄膜内部导电通路形成.

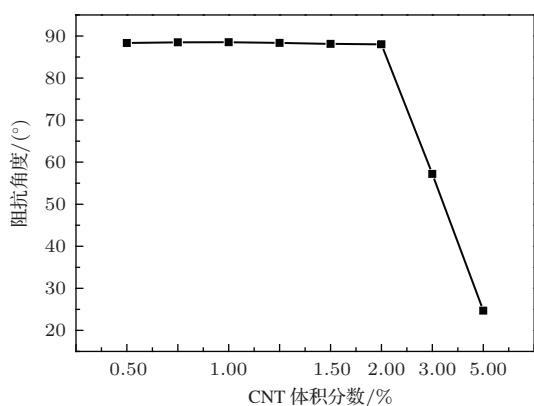


图4 复合薄膜阻抗角随CNT体积分数的变化

通过对复合薄膜电学性能的测试, 从电导率、介电常数和阻抗角的数据分析看出, 随着CNT体积分数的增加, 电导率、介电常数先缓慢上升, 后迅速增加, 而阻抗角随着CNT体积分数的增加先缓慢下降, 后迅速下降. 这与复合薄膜的SEM特性表征显示的图1(b)中少量的导电网络开始形成, 图1(c)中随CNT体积分数的增多, CNT之间的距离进一步减小, 达到复合材料导电的渗流阈值, 大量的导电网络形成的结果相符, 表明复合薄膜具有良好的导电性.

3.3 复合薄膜的力敏特性——压电阻、压电容特性

压阻灵敏度因子是衡量压阻效应大小的参数, 定义为复合薄膜受到压力作用时电阻的变化, 压阻灵敏度因子 $g_R = \Delta R / (R\epsilon)$, 其中, R 为初始电阻, ΔR 为应变过程中电阻变化值, ϵ 为复合薄膜受到的应变. 通过测量各应变对应的电阻值可算出复合薄膜的压阻灵敏度因子. 实验测试中当CNT体积分数增大时, 复合薄膜的电阻在不断减小, 电阻的下降说明其复合薄膜中导电颗粒间距减小, 开始接触并发生团聚, 导电网络形成. 随着体积分数的增大, CNTs复合薄膜的电阻率随之降低, 压阻灵敏度提高. 从图5和图6可以看出: CNTs体积分数小于

1%时, 压电容与压电阻的灵敏度因子小于5, 压阻灵敏度主要源于复合薄膜结构本身的形变; 在中浓度区, 复合薄膜的压电容与压电阻灵敏度都较高, 这是因为纳米颗粒间距的变化引起电子隧穿概率的变化; 随着CNT体积分数的继续增加, 复合薄膜材料的灵敏度因子急剧减小, 当复合薄膜受到压力时, 颗粒之间的间距减小, CNT颗粒之间的电子传输成为直接导电模型, 压阻特性变成CNT材料本身的压阻特性, 压阻灵敏度因子降低.

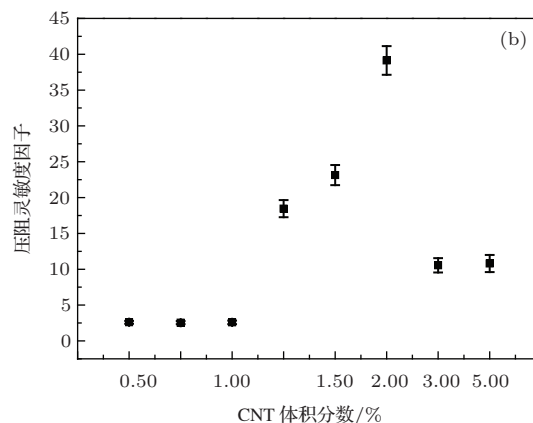
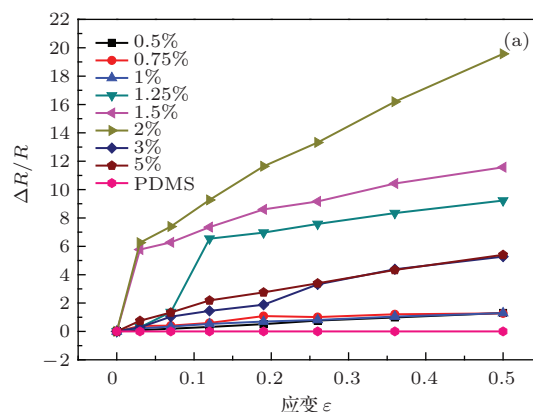


图5 (网刊彩色) (a) 不同CNT体积分数下, 复合薄膜压阻随应变的变化; (b) 压阻灵敏度因子随CNT体积分数的变化

根据公式 $g_R = \Delta R / R\epsilon$ 计算得到不同CNTs体积分数的复合薄膜压阻灵敏度因子, 具体结果如图5(b)所示. 从图5(b)可看出, PDMS的压阻灵敏度因子为4.7, 复合薄膜的压阻灵敏度因子最大为40(2%), 这是由于当CNT颗粒之间的间距达到1—10 nm时, 复合薄膜呈现半导体特性, 颗粒之间的电子传输主要由电子隧穿效应为主, 当施加一定的压力时, 颗粒之间的间距发生变化, 引起电子隧穿概率的变化(颗粒间距大小与电子隧穿概率成指数关系^[13]), 进而可产生高的力敏感特性^[14,15]; 当CNT颗粒之间的间距大于10 nm时, 导电粒子间

距较大, 无导电网络形成; CNT 体积分数的微小变化都会引起复合薄膜电阻的变化, 当 CNT 颗粒之间的间距小于 1 nm 时, 复合材料表现出导电特性, 成为直接导电模型.

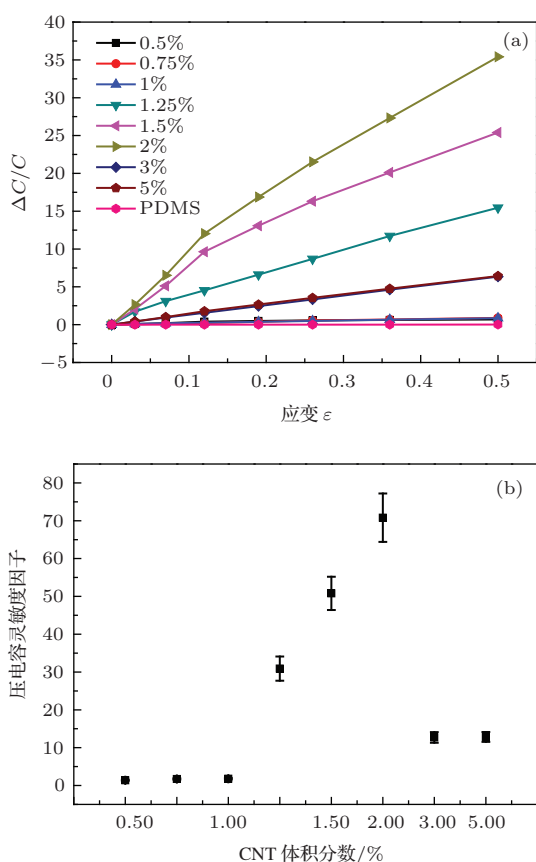


图 6 (网刊彩色) (a) 不同 CNT 体积分数下, 复合薄膜电容随应变的变化; (b) 压电容灵敏度因子随 CNT 体积分数的变化

图 6(b) 为复合薄膜压电容灵敏度 g_C 随 CNT 体积分数的变化, 是根据公式 $g_C = \Delta C/C\epsilon$ 计算得到. 其中, C 初始电容, ΔC 为应变过程中电容变化值. 由图 6 可知, PDMS 的压电容灵敏度因子为 20.2, CNTs 复合薄膜的压电容灵敏度因子最大为 70 (2%), 这是由复合薄膜内部的极化效应^[16]引起的, 即在应力作用下 CNT 的掺入引起颗粒与颗粒之间距离的变化所致. 在中浓度区域, 压电容灵敏度因子较高, 最大达到 70; 在高浓度区 (3%) 时, 压电容灵敏度因子小于 20. 原因是增大 CNT 体积分数, 颗粒之间间距减小, 当增加到一定程度时, 颗粒之间接触, 连接导通, 颗粒之间不存在电容特性, 电容值降低, 因此高浓度时电容灵敏度因子减小.

4 结 论

本文提出了一种以 CNT 颗粒与 PDMS 组成的复合薄膜作为传感器的敏感元件, 并对复合薄膜的制备以及影响力敏效应的因素进行了研究. 研究表明, 利用无水乙醇对 CNT 进行分散, 能起到很好的分散效果; 并且复合薄膜在应力或应变的作用下纳米颗粒间距发生变化, 从而引起颗粒间的电子隧穿概率的变化, 复合薄膜的压阻灵敏度因子能够达到 40 (2%), 压电容灵敏度因子达到 70 (2%), 具有高的力敏感特性. 此复合薄膜制作工艺简单、经济、灵敏度高, 可作为应变片应用于大应变的拉伸/压缩测试, 有利于力敏传感器的研发与应用.

参考文献

- [1] Lipomi D J, Vosgueritchian M, Tee B C, Hellstrom S L, Lee J A, Fox C H, Bao Z 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 788
- [2] Fan F R, Lin L, Zhu G, Wu W, Zhang R, Wang Z L 2012 *Nano Lett.* **12** 3109
- [3] Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, Yomogida Y, Izadi-Najafabadi A, Futaba D N, Hata K 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 296
- [4] Wang Y T, Liu Z D, Yi J, Xue Z Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057302 (in Chinese) [王永田, 刘宗德, 易军, 薛志勇 2012 物理学报 **61** 057302]
- [5] Hu G J, Cao B Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 096501
- [6] Takei K, Yu Z, Zheng M, Ota H, Takahashi T, Javey A 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **20** 1317920
- [7] Xu W J, Kranz M, Kim S H, Allen M G 2010 *J. Microelectromech. Syst.* **20** 104003
- [8] Li S K, Tang J, Mao H Q, Wang M H, Chen G B, Zhai C, Zhang X M, Shi Y B, Liu J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 057501 (in Chinese) [李圣昆, 唐军, 毛宏庆, 王明焕, 陈国彬, 翟超, 张晓明, 石云波, 刘俊 2014 物理学报 **63** 057501]
- [9] He L X, Tjong S C 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 132
- [10] Wang L, Dang Z M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 042903
- [11] Jiang M J, Dang Z M, Xu H P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 042914
- [12] Huang J Q, Hong L X, Han G R, Weng W J, Du P Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3664 (in Chinese) [黄集权, 洪兰秀, 韩高荣, 翁文剑, 杜丕一 2006 物理学报 **55** 3664]
- [13] Herrmann J, Müller K H, Reda T, Baxter G R, Raguse B, de Groot G J J B, Wiczorek L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 183105
- [14] Ibañez F J, Zamborini F P 2012 *Small* **8** 174
- [15] Olichwer N, Leib E W, Halfar A H, Petrov A, Vossmeier T 2012 *ACS Appl. Mater. Inter.* **4** 6151
- [16] Zhou J, Fei P, Gu Y, Mai W, Gao Y, Yang R, Wang Z L 2008 *Nano Lett.* **8** 3973

Preparation and force-sensitive properties of carbon nanotube/polydimethylsiloxane composites films^{*}

An Ping Guo Hao Chen Meng Zhao Miao-Miao Yang Jiang-Tao Liu Jun[†]
Xue Chen-Yang Tang Jun[‡]

(Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement (North University of China), Ministry of Education,
Taiyuan 030051, China)

(State Key Laboratory of Science and Technology on Electronic Test and Measurement, North University of China,
Taiyuan 030051, China)

(Received 15 June 2014; revised manuscript received 9 August 2014)

Abstract

With the development of sensors, a study on carbon nanotube composites (CNT) used as force sensing elements is presented in this paper, which consists of carbon nanotubes with polydimethylsiloxane (PDMS) as a matrix. Nanocomposites of carbon nanotube and polydimethylsiloxane, CNT-PDMS with different filler concentrations have been successfully prepared via ultrasonic and mixed method. With different density, the electrical characteristics change as a function of the strain. The piezo-resistance and piezo-capacitance properties of these composites have been studied in detail. In our experiment, the gauge factor has reached 40 for piezo-resistance and 70 for piezo-capacitance. It is shown that there is an effective and reliable way, which is to change the density of CNT-PDMS nanocomposites, to set the features to sensing strain and stress for resistance and capacitance of the composites. This nanomaterial has a decent potential in mechanical quantity sensors field.

Keywords: carbon nanotube, polydimethylsiloxane composite material, force-sensitive sensor, high sensitivity

PACS: 73.63.Fg, 62.23.St, 81.07.De, 82.35.Np

DOI: 10.7498/aps.63.237306

* Project supported by the Fund for Fostering Talents in Basic Science of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91123016), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61171056), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51105345), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB723404), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 51225504), and the Program for the Top Young Academic Leaders of Institution of Higher Education of Shanxi Province, China.

† Corresponding author. E-mail: liuj@nuc.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tangjun@nuc.edu.cn