基于石墨烯/PEDOT:PSS复合材料制备的可穿戴柔性传感器

赵木森^{1,2,3}, 于海波^{1,2*}, 孙丽娜³, 周培林^{1,2,4}, 邹旻昊^{1,2,4}, 刘连庆^{1,2}

1. 中国科学院沈阳自动化研究所, 机器人学国家重点实验室, 沈阳 110016;

2. 中国科学院机器人与智能制造创新研究院, 沈阳 110016;

3. 东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳 110819;

4. 中国科学院大学, 北京 100101

* E-mail: yuhaibo@sia.cn

收稿日期: 2018-12-17; 接受日期: 2019-02-14; 网络版发表日期: 2019-04-09

国家自然科学基金(批准号: 61475183, 61503258)和北京理工大学智能机器人与系统高精尖创新中心开放基金(编号: 2016IRS08)资助

摘要 随着智能设备的普及, 可穿戴电子设备呈现出巨大的市场前景. 电阻式柔性应变传感器因具备较高的灵敏度与良好的生物兼容性等优点使其成为受关注的电学传感器. 本文基于溶液共混法, 制备一种新型的石墨烯(GR)/PEDOT:PSS多组分混合墨水材料, 用直写喷墨打印技术制备了“电阻式”柔性应变传感器. 该传感器以聚酰亚胺(PI)柔性薄膜为基底材料, 以GR/PEDOT:PSS多组分混合墨水为导电材料, 通过直写喷墨打印技术在柔性基底上打印导电图形. 实验利用SEM、电学测试平台等表征手段分析了不同的GR掺杂量对复合墨水材料性能与打印工艺的影响. 实验结果表明: 采用乙醇超声分散的GR材料可有效分布在PEDOT:PSS中, 进而改善其在导电聚合物中的分散性; 提高打印速率可明显降低线宽; 随着GR掺杂量的增大, 柔性传感器阻值逐渐降低, 器件的灵敏度下降; 由此推断出相对疏松、分散性较好的墨水材料更有利于灵敏度的提高; 提高柔性传感器的深宽比, 可显著提高传感器的灵敏度. 当弯折角度为 80° 时, 电阻变化率(R/R_0)最高为3.414, 有望应用于柔性可穿戴设备新兴领域.

关键词 柔性器件, 应变传感, 直写喷墨打印, 石墨烯, PEDOT:PSS

1 引言

随着柔性电子技术的发展, 人们对可穿戴设备的需求日益增长, 可穿戴柔性电子器件的研究与发展越来越受到社会的关注^[1]. 柔性应变传感器广泛应用于柔性电子器件, 可用来检测人体的生理活动, 包括较大幅度的肢体弯曲、发声与脉搏的跳动, 广泛应用于

电子皮肤^[2,3]、可穿戴设备^[4]、环境监测、工业机器人等领域^[5]. 在柔性电子技术的发展过程中, 对柔性器件性能起到决定性作用的因素即为柔性导电材料, 其中柔性可穿戴电阻式传感器以信号传导的方式将生物运动转换为电压信号或电流信号进行监测, 具有较大的应用潜能^[6].

传统应变传感器在较大的弯曲或拉伸变形中其基

引用格式: 赵木森, 于海波, 孙丽娜, 等. 基于石墨烯/PEDOT:PSS复合材料制备的可穿戴柔性传感器. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 851–860
Zhao M S, Yu H B, Sun L N, et al. Flexible wearable sensor based on graphene/PEDOT:PSS composite material (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 851–860, doi: 10.1360/N092018-00429

底材料容易发生不可逆性变形,从而使电子器件发生损坏失效^[7].与传统的应变传感器相比,在柔性传感器的研究过程中首先对基底材料进行了改进,摒弃了传统的金属或半导体硅材料,柔性应变传感器的基底材料具备较好的柔性可弯曲能力,并且具备较好的生物兼容性、可穿戴性与连续监测等优势^[8].有研究表明:许多商业化的聚合物材料的杨氏模量通常与皮肤接近,可用来做柔性基底,如具有较好生物兼容性的聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)、聚酰亚胺(polyimide, PI)薄膜和聚乙烯(polyethylene, PE)薄膜等材料.柔性聚酰亚胺薄膜作为一种性能优良的柔性材料广泛地应用于柔性电子技术中,其主要原因为材料本身具备优异的弯折性能与绝缘性能,具有较强的抗拉、抗压能力,使制备的传感器在弯曲条件下仍具有较强的导电性能^[9].

Novoselov等人^[10]通过机械剥离的方法获得石墨烯(graphene, GR),从而开启碳材料应用的新篇章,二维纳米材料石墨烯具有良好的导电导热性能,近些年一直是碳材料应用的热门研究方向.目前,石墨烯是用于制备柔性传感器最常见的材料之一.Li等人^[11]将石墨烯与高分子聚合物进行混合,从而制备出具有高黏性与高表面张力的多组分石墨烯墨水.在墨水的制备过程中通过加入分散剂(乙基纤维素)防止石墨烯纳米材料的团聚,使该墨水质量浓度高达 1 mg mL^{-1} ,并且具有较长时间的使用寿命与分散性.Secor等人^[12]在碳酸乙烯酯与无水乙醇环境中混合剥离二维纳米材料石墨烯,从而制备出具有良好黏度与表面张力的多组分导电墨水.使用上述墨水通过3D喷墨打印技术将其图案化集成在柔性基底上后退火(200°C)处理获得柔性电极,通过测试表征发现以PI薄膜为基底材料,使用上述石墨烯墨水打印的电路具备一定的耐弯折特性.Wu等人^[13]和Liu等人^[14]采用PEDOT:PSS聚合物作为表面活性剂,使用商业化的石墨烯溶液制备出多组分墨水体系.PEDOT:PSS高分子导电聚合物能与片状石墨烯材料形成黏附作用从而形成包埋结构,使上述的多组分墨水同样具备良好的导电特性.使用喷墨打印技术进行石墨烯复合墨水制备柔性电路,功能化的多组分石墨烯墨水突破了二维纳米材料的局限,通过3D喷墨打印技术可以丰富打印的传感器结构与柔性导线的精度,从而能够有效地提升石墨烯柔性电子器件的电学性能与使用寿命^[15].

在喷墨打印的研究进展中,制约直写喷墨打印技术发展的因素包括打印工艺与墨水材料两部分^[16].在3D喷墨打印中,墨水材料的性能与打印参数的设置直接决定打印的效果,墨水材料与打印工艺之间存在相互制约^[17].在直写喷墨打印柔性器件过程中,需要将二维纳米材料石墨烯进行墨水化处理^[18].制备的墨水需要具备良好的稳定性,主要包括良好的黏度与表面张力,以满足在图案化打印过程中墨水材料更好地在柔性基底上集成^[19].

本文以聚酰亚胺薄膜为柔性衬底,基于溶液共混法,用PEDOT:PSS与石墨烯导电材料配制一种多组分复合墨水.在墨水的制备过程中,引入无水乙醇对石墨烯进行收缩处理来获取高密度高致密性的柔性导线,在保持柔性导线导电性的同时,大幅度提高导线中石墨烯的密度与导电性.使用直写喷墨打印技术将多组分复合墨水打印在聚酰亚胺柔性薄膜上然后进行退火处理.对器件的电学性能与微观形貌的测试表征,研究打印工艺、石墨烯掺杂浓度因素对复合墨水与柔性应变传感器性能的影响,并对其应用性能及实用性前景进行了初步探索.

2. 实验

2.1 材料与仪器

实验材料:本文实验中主要采用的石墨烯(片径: $10\text{ }\mu\text{m}$)与导电聚合物PEDOT:PSS均购置于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司.高效银导电胶为上海桑戈生物科技有限公司的High Performance Silver Paste 16031;无水乙醇购置于中国国药化学试剂有限公司,产品规格为分析纯(AR).柔性基底采用商用PMDA-ODA型聚酰亚胺胶带($50\text{ }\mu\text{m}$);聚二甲基硅氧烷采用美国道康宁公司SYLGARD 184(主剂与固化剂的质量比例为10:1).

实验仪器:自行搭建的基于美国Aerotech高精度(纳米级)笛卡儿龙门三维运动平台直写喷墨3D打印机,工控系统为A3200控制单元,打印系统如图1所示;诺信(中国)有限公司的2400: DISPENSER ULTIMUS I, 100 PSI/7BAR高精度点胶系统,喷墨针筒为 5 cc ($1\text{ cc}=1\text{ cm}^3$),点胶系统气体为惰性气体氩气(Ar);北京赛多利斯天平有限公司的Sartorius BS110S精密电子天平;沈阳超声波技术中心的FS-110型超声波分散

图1 (网络版彩图)基于A3200控制单元自行搭建的高精度3D打印系统示意图

仪; 优利德科技(中国)股份有限公司的UT71C数字万用表。

2.2 多组分复合墨水与传感器的制备

墨水的制备: PEDOT:PSS/石墨烯多组分复合墨水的制备采用溶液共混法, 使用精密电子天平称量1 g的PEDOT:PSS, 根据不同的掺加浓度称取石墨烯, 将称取的石墨烯加入2 mL无水乙醇中, 超声分散20 min后加入PEDOT:PSS中搅拌20 min, 将配制好的前驱体墨水进行加热处理, 使前驱体墨水中的无水乙醇部分挥发, 从而使制备的墨水满足打印的要求, 加热温度为40℃, 加热时间为15 min, 墨水的配制工艺过程如图2所示。

传感器的制备: 分别取一定量自行配制的多组分复合墨水放置在点胶机打印针头中, 置于真空干燥箱中进行抽真空处理5 min除去浆料中的气泡, 打印过程

图2 (网络版彩图)石墨烯/PEDOT:PSS多组分复合墨水制备工艺图

中使用的针头内径为 $d=210\text{ }\mu\text{m}$ 。点胶机的气压为6 psi ($1\text{ psi}=6.89476\times 10^3\text{ Pa}$, 下同), 在PI薄膜上进行图案化喷墨打印, 打印完成后在加热板上进行90℃, 60 min高温固化处理, 固化后的传感器使用PDMS进行封装。

2.3 多组分复合墨水传感器的测试表征

利用钨灯丝扫描电子显微镜(SEM) (EVO MA 10, Zeiss, Germany)对多组分墨水与传感器的微观形貌进行测试表征。为了便于器件的电学性能测试, 在器件封装时, 器件的两端分别引出铜线作为测试导线, 铜线与墨水之间使用银浆固定。将铜线分别与万用表两测试夹头连接, 在此过程中记录随着弯折角度的改变传感器的电阻变化。

3 结果与讨论

3.1 多组分墨水微观表征

图3为不同石墨烯掺加比例制备的PEDOT:PSS复合墨水的SEM图。石墨烯的掺加比例分别为0 wt%, 6 wt%, 8 wt%, 10 wt%, 12 wt%, 14 wt%, 16 wt%, 18 wt%, 从图3(a)中可以看出未掺加石墨烯的PEDOT:PSS墨水表面平整, 墨水中的导电聚合物颗粒分布均匀, 导电聚合物的粒径级别为纳米级别。从图3(b)~(h)中可以看出石墨烯片径主要分布在10~20 μm 的范围内, 18 wt%的石墨烯掺加量在PEDOT:PSS中存在少量的团聚现象, 说明随着石墨烯掺加比例的降低, 复合墨水中的石墨烯分散性得到较大的提升, 片状石墨烯之间相互粘连的现象减弱, 石墨烯纳米材料被PEDOT:PSS导电墨水包裹^[20]。从图3(b)~(h)的局部图可以看出, 掺加的石墨烯大部分均匀地分散在PEDOT:PSS导电墨水中, 不存在较大的团聚, 表明用无水乙醇作为溶剂分散石墨烯, 进行超声处理工艺可使蓬松的石墨烯之间的粘连团聚现象减弱, 有利于均匀分散在PEDOT:PSS导电墨水中, 并且石墨烯的掺入可增加PEDOT:PSS墨水的黏度, 使配制的多组分复合墨水能够应用在直写喷墨打印工艺中。用不同石墨烯掺加比例的多组分复合墨水喷墨打印柔性应变传感器, 对打印过程中传感器的成功率进行统计, 发现石墨烯的掺加比例在8 wt%~10 wt%之间的多组分墨水打印效果较佳, 不会出现针头被堵塞的状况。从而避免因石墨烯的掺加比例低使得打印的墨水在退火工艺前摊开, 破坏图案

图3 不同石墨烯掺加比例的PEDOT:PSS复合墨水SEM图。(a) 0 wt%; (b) 6 wt%; (c) 8 wt%; (d) 10 wt%; (e) 12 wt%; (f) 14 wt%; (g) 16 wt%; (h) 18 wt%

化的形貌,也不会因石墨烯掺加量太高导致多组分复合墨水成“泥膏”状,在打印过程中堵塞针头。

3.2 柔性器件打印速率的影响

在直写喷墨打印过程中,影响打印效果的参数主要为针头的内径、点胶机的气压、打印速率及针头与基底之间的间隙,并且相互影响^[21]。图4为直写喷墨打印多组分复合墨水过程中影响打印效果因素的示意图。在打印过程中,AEROTECH高精度三维运动平台精确控制注射器针头的位置,点胶机对针头内部加压。通过调整不同的打印参数,可以控制打印导线的线宽,并增加打印的成功率。

图5为使用10 wt%石墨烯掺加比例制备的复合墨

水的不同打印速率打印的柔性传感器的微观SEM图。图5表明随着喷墨打印速率的逐渐增大,可明显地降低打印线宽的数值。从图5(a)~(e)中可以看出,石墨烯与PEDOT:PSS配制的多组分墨水中石墨烯材料均匀分散,与银纳米颗粒墨水材料相比,并未出现边缘铺展现象。边缘铺展现象出现的主要原因为打印速度较慢导致多组分墨水在基底上喷墨较多造成墨水溶剂的流动,从而形成边缘铺展现象。使用PEDOT:PSS与二维纳米材料石墨烯配制的多组分墨水因石墨烯片径较大,片状石墨烯表面包覆着PEDOT:PSS导电聚合物,使得PEDOT:PSS导电聚合物较难发生流动,在抑制边缘铺展现象上具有一定的促进作用。

采用无水乙醇溶液对石墨烯/PEDOT:PSS多组分

图 4 (网络版彩图)直写喷墨打印技术影响打印效果的因素参数示意图

复合墨水进行收缩处理。在后期高温固化处理过程中无水乙醇易挥发,从而在保持优异的导电性与机械性能的同时,获取高密度的柔性导线^[22]。图5(b)表明经无水乙醇处理后,线宽由674 μm 左右收缩至471 μm 左右,线宽缩小了27.2%,使得柔性传感器的致密度得到提高,表1为不同打印速率制备的柔性导线热处理前后的线宽与收缩比。图6为10 wt%石墨烯掺入比例的复合墨水在不同打印速率制备的应变传感器的局部放大的SEM图,与图3(d)多组分复合墨水微观图相比,高温

固化工艺处理后,可以明显看出柔性传感器的致密度得到提升,石墨烯材料的分布较分散,取向特性未发生较大的改变^[23]。

3.3 柔性器件的电学性能表征

图7为不同石墨烯掺入量制备的多组分复合墨水随着喷墨打印速率的增加柔性导电的电阻变化曲线,在打印过程中,点胶机的气压设置为8 psi,打印机工作环境温度在27 $^{\circ}\text{C}$ 。图7表明,当打印速率 $v=2\text{ mm/s}$ 时,随着石墨烯的掺入量逐渐提升,柔性器件的电阻逐渐下降,导电性逐渐提升,说明石墨烯的掺入在增加PED-OT墨水黏度的同时,也会增加多组分复合墨水的导电性能。从图7(a)~(f)中可以看出,随着打印速率的提升,器件的电阻逐渐升高,说明器件的导电性随着打印速率的提升逐渐降低,主要原因为打印速率的升高导致器件的线宽逐渐降低。如图5所示,随着打印速率的提升,传感器的线宽由558 μm ($v=3.0\text{ mm/s}$)下降至299 μm ($v=7.0\text{ mm/s}$)。根据电阻的计算式: $R=\rho\times L/S$ (其中 R 为电阻, ρ 为电阻率, L 为长度, S 为横截面积)可以得出,随着传感器的线宽逐渐降低,器件导线的有效导电横截面积也逐渐降低,电阻逐渐增高,器件的导电性逐渐降低。

图 5 不同打印速率在PI基底上喷墨打印的不同线宽器件在90 $^{\circ}\text{C}$ 热处理60 min的SEM图。(a) $v=3.0\text{ mm/s}$; (b) $v=4.0\text{ mm/s}$; (c) $v=5.0\text{ mm/s}$; (d) $v=6.0\text{ mm/s}$; (e) $v=7.0\text{ mm/s}$

图 6 不同打印速率在PI基底上喷墨打印的不同线宽器件在90℃热处理60 min的局部放大SEM图. (a) $v=3.0$ mm/s; (b) $v=4.0$ mm/s; (c) $v=5.0$ mm/s; (d) $v=6.0$ mm/s; (e) $v=7.0$ mm/s

表 1 不同打印速率柔性导线热处理前后的线宽与收缩比

打印速率 v (mm/s)	热处理前线宽 (μm)	热处理后线宽 (μm)	收缩比
3.0	684	558	81.58%
4.0	647	471	72.80%
5.0	609	459	75.37%
6.0	542	426	78.60%
7.0	374	299	79.95%

图8为柔性应变传感器随弯曲角度的增加电阻的变化曲线, 打印速率为3 mm/s, 点胶机气压为8 psi. 图8表明, 当弯折角度低于40°时, 随着弯曲角度的增大, 柔性传感器的阻值逐渐增大, 电阻变化率逐渐增高. 当弯折角度高于40°时, 柔性传感器阻值几乎不变, 电阻变化率趋于稳定, 当弯折角度高于75°时, 柔性传感器发生失效损坏. 随着石墨烯的掺加量逐渐增大, 传感器在相同弯折角度下电阻的变化率降低, 说明柔性传感器的灵敏度逐渐降低. 因为随着石墨烯掺加量的增高, 器件中片状石墨烯密集度提升, 相互之间的接触点增多, 且与图3的结果较一致. 随着弯折角度的变化, 石墨烯之间的接触电阻未发生较大的改变, 导致器件的

图 7 (网络版彩图)不同石墨烯掺加量墨水随打印速率的增加电阻变化曲线

导电性未发生较大改变, 从而使得器件的灵敏度下降^[24].

图9为不同石墨烯掺加量时柔性传感器随弯折次数增加电阻的变化曲线, 在弯折实验中器件的弯折角度为90°. 从图9(a)中可以看出, 随着弯折次数的增加, 器件的电阻变化率逐渐上升并且器件的测试弯曲角度范围由未经过弯折时的0°~30°下降至0°~10°. 出现上

图 8 (网络版彩图) 柔性传感器随弯折角度增加电阻变化曲线

述结果的原因主要为在 PEDOT:PSS 中低浓度的掺杂量会在器件多次弯折之后形成稳定的断层，石墨烯之

间的有效接触在弯折过程中减弱。在图 9(b) 中同样可以看出，随着弯折次数的增大器件的有效弯折角度测试范围由未弯折时的 $0^\circ \sim 40^\circ$ 下降至 $0^\circ \sim 30^\circ$ 。上述的结果说明，增加 PEDOT:PSS 导电聚合物中的石墨烯掺杂量可有效地增加器件的使用寿命。从图 9(c) 与 (d) 可以看出，当石墨烯的掺杂量达到 12 wt% 与 14 wt% 时，随着弯折次数的增加器件的电阻变化率很小，并且器件有效的弯折测试角度范围也未发生较大的改变，与未弯折前的 $0^\circ \sim 50^\circ$ 弯折测试角度较一致，说明石墨烯的掺杂量可有效地增加器件的使用寿命。主要原因为石墨烯的高掺杂量在增强器件导电性的同时，同样也会增加内部不同片状石墨烯的接触电阻。通过上述的结果考虑到器件的灵敏度、弯折角度测试范围与使用寿命，PEDOT:PSS 导电聚合物中石墨烯最佳掺杂的比例为 12 wt%。

上文中制备的柔性传感器虽然具有一定的弯阻变化特性，但器件的灵敏度较低，其中 8 wt% 石墨烯掺杂

图 9 (网络版彩图) 不同石墨烯掺杂量柔性传感器随弯折次数增加电阻变化曲线. (a) 8 wt%; (b) 10 wt%; (c) 12 wt%; (d) 14 wt%

量传感器电阻变化率(R/R_0)最高为1.045。为提高器件的灵敏度, 我们尝试使器件具备较高的深宽比特性。在柔性器件的制备过程中, 通过逐层打印固化工艺, 提升柔性传感器的深宽比, 其中传感器的线宽通过调整打印参数使其固定在1.5 mm左右, 通过逐层打印工艺制备出不同高度的柔性应变传感器, 器件的深宽比分别为0.4, 0.5, 0.6。

图10为不同深宽比时柔性器件随着弯折角度增大电阻的变化曲线, 其中所使用的石墨烯掺加量为12 wt%的多组分复合墨水。结果表明具有较高深宽比的柔性传感器随着弯折角度的增大, 电阻变化率逐渐上升, 最高弯折角度为80°, 电阻变化率(R/R_0)最高为3.414, 并且测试的弯曲范围由图8中的0°~40°上升至0°~80°, 说明提高器件的深宽比可有效地增大器件的灵敏度与弯曲测试范围。出现上述现象的主要原因为随着传感器深宽比的提高, 器件的导电横截面积逐渐增大, 从而使得器件的导电性增强, 并且在弯折过程中器件在受到剪切力的作用时, 导线内部的石墨烯接触点断裂的位置逐渐增多, 使得石墨烯之间的接触电阻逐渐增大。在器件的弯折过程中, 传感器的电阻变化值 R 随着深宽比的增大而逐渐增高, 导致器件的电阻变化率随着深宽比的提高而增大, 从而使得器件的灵敏度增强。

4 结论

本文配制了一种GR/PEDOT:PSS多组分复合墨水, 采用直写喷墨打印技术(DIW)制备了电阻式柔性应变传感器, 使用上述多组分墨水作为弯敏电阻材料, 研究

图10 (网络版彩图)不同深宽比时应变传感器随着弯折角度增大电阻的变化曲线

复合墨水中石墨烯的掺加量和深宽比对传感器的灵敏度的影响。采用无水乙醇超声分散石墨烯的方法可以使石墨烯更加均匀地分布在PEDOT:PSS中, 随着打印速率的提高, 柔性传感器的线宽明显降低, 且无边缘铺展现象。随着多组分复合墨水中石墨烯的掺加量逐渐增高, 器件的灵敏度逐渐降低, 8 wt%石墨烯掺加量传感器电阻变化率(R/R_0)最高为1.045, 弯曲测试范围为0°~40°, 并且随着石墨烯的掺加量逐渐增大, 器件的使用寿命明显提高, PEDOT:PSS聚合物中石墨烯最佳掺加比为12 wt%。提高传感器的深宽比, 可有效地提高传感器的电阻变化率(R/R_0), 电阻变化率最高为3.414, 弯曲测试范围为0°~80°, 有效地增大了弯曲角度的测量范围。针对以上研究, 在柔性应变传感器的实际应用中, 可通过增大器件深宽比的方法来提升器件的灵敏度。

致谢 中国科学院沈阳自动化研究所机器人学国家重点实验室葛治星、王晓东等人在SEM测试与石墨烯材料等方面提供帮助, 课题得以顺利实施, 在此深表谢忱。

参考文献

- 李文博, 王旭东, 宋延林. 石墨烯基墨水的制备及其在印刷电子中的应用. 科技导报, 2017, 35: 30-36
- 钱鑫, 苏萌, 李风煜, 等. 柔性可穿戴电子传感器研究进展. 化学学报, 2016, 74: 565-575
- Pang C, Koo J H, Nguyen A, et al. Highly skin-conformal microhairy sensor for pulse signal amplification. *Adv Mater*, 2015, 27: 634-640
- 邝旻翹, 王京霞, 王利彬, 等. 喷墨打印高精度图案研究进展. 化学学报, 2012, 70: 1889-1896
- Huang Z, Gao M, Yan Z, et al. Pyramid microstructure with single walled carbon nanotubes for flexible and transparent micro-pressure sensor

- with ultra-high sensitivity. *Senss Actuat A-Phys*, 2017, 266: 345–351
- 6 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展. *化学学报*, 2014, 72: 185–200
- 7 Su M, Li F, Chen S, et al. Nanoparticle based curve arrays for multirecognition flexible electronics. *Adv Mater*, 2016, 28: 1369–1374
- 8 万思杰, 虎伟, 江雷, 等. 仿生石墨烯纳米复合材料及其在电子器件领域的应用. *科学通报*, 2017, 62: 3173–3200
- 9 夏凯伦, 蹇木强, 张莹莹. 纳米碳材料在可穿戴柔性导电材料中的应用研究进展. *物理化学学报*, 2016, 32: 2427–2446
- 10 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 11 Li J, Ye F, Vaziri S, et al. Efficient inkjet printing of graphene. *Adv Mater*, 2013, 25: 3985–3992
- 12 Secor E B, Prabhumirashi P L, Puntambekar K, et al. Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1347–1351
- 13 Wu Z S, Liu Z, Parvez K, et al. Ultrathin printable graphene supercapacitors with AC line-filtering performance. *Adv Mater*, 2015, 27: 3669–3675
- 14 Liu Z, Wu Z S, Yang S, et al. Ultraflexible in-plane micro-supercapacitors by direct printing of solution-processable electrochemically exfoliated graphene. *Adv Mater*, 2016, 28: 2217–2222
- 15 An B, Ma Y, Li W, et al. Three-dimensional multi-recognition flexible wearable sensor via graphene aerogel printing. *Chem Commun*, 2016, 52: 10948–10951
- 16 Huang P, Xia Z, Cui S. 3D printing of carbon fiber-filled conductive silicon rubber. *Mater Des*, 2018, 142: 11–21
- 17 Kou H, Zhang L, Tan Q, et al. Wireless flexible pressure sensor based on micro-patterned Graphene/PDMS composite. *Senss Actuat A-Phys*, 2018, 277: 150–156
- 18 Ahn B Y, Lorang D J, Lewis J A. Transparent conductive grids via direct writing of silver nanoparticle inks. *Nanoscale*, 2011, 3: 2700–2702
- 19 Jiang J, Bao B, Li M, et al. Inkjet printing: Fabrication of transparent multilayer circuits by inkjet printing (Adv. Mater. 7/2016). *Adv Mater*, 2016, 28: 1523
- 20 Kye M J, Cho J, Yu J C, et al. “Drop-on-textile” patternable aqueous PEDOT composite ink providing highly stretchable and wash-resistant electrodes for electronic textiles. *Dyes Pigments*, 2018, 155: 150–158
- 21 Muth J T, Vogt D M, Truby R L, et al. Embedded 3D printing of strain sensors within highly stretchable elastomers. *Adv Mater*, 2014, 26: 6307–6312
- 22 朱畦, 袁协涛, 诸翊豪, 等. 基于收缩高密度碳纳米管阵列的柔性固态超级电容器. *物理学报*, 2018, 67: 028201
- 23 Niu D, Jiang W, Ye G, et al. Graphene-elastomer nanocomposites based flexible piezoresistive sensors for strain and pressure detection. *Mater Res Bull*, 2018, 102: 92–99
- 24 Ryan J D, Mengistie D A, Gabrielsson R, et al. Machine-washable PEDOT:PSS dyed silk yarns for electronic textiles. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 9045–9050

Flexible wearable sensor based on graphene/PEDOT:PSS composite material

ZHAO MuSen^{1,2,3}, YU HaiBo^{1,2}, SUN LiNa³, ZHOU PeiLin^{1,2,4}, ZOU WuHao^{1,2,4} & LIU LianQing^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Robotics, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

² Institutes for Robotics and Intelligent Manufacturing, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

³ School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

⁴ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

As a rapidly emerging field for the intelligent terminals, wearable electronic devices have present a huge market prospect. Flexible resistive strain sensor has become one of the most concerned electrical sensors owing to its attractive properties, such as high sensitivity and biocompatibility. In this paper, a novel graphene (GR)/PEDOT:PSS multi-component hybrid ink material was prepared based on solution blending method. A “resistive” flexible strain sensor was fabricated by direct-inkjet printing technology. Polyimide (PI) flexible film, and GR/PEDOT:PSS multi-component mixed ink were used as substrate and conductive material, respectively. The conductive patterns were printed on the flexible substrate by direct-inkjet-printing technology. The scanning electron microscope (SEM) and electrical test platform were used to characterize and analyze the effect of different graphene doping amounts on the performance and printing process of composite ink materials. The experimental results show that the GR material dispersed by ethanol can be effectively distributed in PEDOT:PSS, which improves its dispersibility in conductive polymer. The line width decreases as the print rate increases and the resistance and sensitivity of the flexible sensors are gradually decreased with the increase of GR doping amount. It can be concluded that the ink material with relatively loosened and dispersive property will be more conducive to improve the device sensitivity. The sensitivity of the flexible wearable sensor can be significantly improved with the increasing aspect ratio of the flexible sensor as well. The resistance change rate (R/R_0) is up to 3.414 when the bending angle was 80°, which makes the GR/PEDOT:PSS composite material based sensor promising to be applied in the emerging field of flexible wearable devices.

flexible, strain sensing, direct-inkjet-printing, graphene, PEDOT:PSS

doi: [10.1360/N092018-00429](https://doi.org/10.1360/N092018-00429)