



基于 rGO@PMMA/PBA 复合乳胶膜的电容式非接触传感器制备与性能分析

王刚¹, 杨雷^{1,2}, 周青¹, 严家兴¹, 李剑浩³

(1. 浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 310018; 2. 浙江省智能织物与柔性互联重点实验室, 杭州 310018; 3. 浙江科峰有机硅股份有限公司, 浙江嘉兴 314422)

摘要: 为解决当下电容式非接触传感器制备过程复杂、传感性能不足以及电介质对性能影响不明的难题, 将还原氧化石墨烯@聚甲基丙烯酸甲酯(rGO@PMMA)分散液与聚丙烯酸正丁酯(PBA)胶乳共混后烘干, 制备 rGO@PMMA/PBA 柔性复合薄膜传感器。通过扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱仪及紫外光谱仪表征复合粒子表面形貌和 rGO 的吸附性能, 使用电感电容电阻测试仪表(LCR 表)探究不同介电性薄膜传感器的非接触传感性能。结果表明: 氧化石墨烯(GO)吸附到 PMMA 上出现褶皱表面, 经抗坏血酸(Vc)还原后的 rGO 仍可稳定吸附于 PMMA 颗粒表面, 形成 rGO@PMMA 复合粒子; 当 rGO@PMMA/PBA 复合膜中复合粒子 rGO@PMMA 的含量高至 10.0% 时, rGO@PMMA/PBA 复合膜仍然具有柔性; 膜的介电常数和导电性随着膜中复合粒子 rGO@PMMA 填充量的增高不断增大和增强; 传感器性能最优时的复合粒子 rGO@PMMA 填充量为 0.20%, 此时的传感器具有柔性以及最小的物体感知尺寸和最远的感知距离, 并能辨识浅埋沙土下的物体及方位。该研究结果为制备高性能柔性薄膜非接触式电容传感器提供了一种新方法。

关键词: 石墨烯; 复合粒子; 柔性复合薄膜; 非接触; 传感器

中图分类号: TS340.64

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2023)03-0219-09

引文格式: 王刚, 杨雷, 周青, 等. 基于 rGO@PMMA/PBA 复合乳胶膜的电容式非接触传感器制备与性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2023, 49(2): 219-227.

Reference Format: WANG Gang, YANG Lei, ZHOU Qing, et al. Preparation and properties analysis of capacitive proximity sensors based on rGO@PMMA/PBA compositel atex film[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(2): 219-227.

Preparation and properties analysis of capacitive proximity sensors based on rGO@PMMA/PBA compositel atex film

WANG Gang¹, YANG Lei^{1,2}, ZHOU Qing¹, YAN Jiaxing¹, LI Jianhao³

(1. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Key Laboratory of Intelligent Textile and Flexible Interconnection of Zhejiang Province, Hangzhou 310018, China; 3. Zhejiang Kefeng Silicone Co., Ltd., Jiaxing 314422, China)

Abstract: In order to solve the problems of current capacitive proximity sensors, such as complex preparation process, insufficient sensing performance and unclear influence of dielectric on performance, reduced graphene oxide@polymethyl methacrylate (rGO@PMMA) dispersion was blended with poly(n-butyl acrylate) (PBA) latex and the blend was dried to obtain rGO@PMMA/PBA flexible composite film sensors. The surface morphology of the composite particles and the adsorption performance of rGO were

收稿日期: 2022-08-11 网络出版日期: 2022-11-03

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY18E030008); 2021 海宁市科技计划工业项目(20210115)

作者简介: 王刚(1998-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事薄膜传感器方面的研究。

通信作者: 杨雷, E-mail: yanglei@zstu.edu.cn

characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy and ultraviolet spectroscopy. The proximity sensing performance of different dielectric film sensors was explored by the inductance, capacitance and resistance tester (LCR meter). The results showed that graphene oxide (GO) was adsorbed on PMMA with a wrinkled surface, and rGO after Vc reduction could still be stably adsorbed on the surface of PMMA particles to form rGO@PMMA composite particles. However, when the content of the composite particle rGO@PMMA in rGO@PMMA/PBA composite films increased to 10.0%, rGO@PMMA/PBA composite film was still flexible. With the increase of the filling amount of rGO@PMMA composite particles in the film, the dielectric constant and electrical conductivity were enhanced. When the filling amount of the composite particle rGO@PMMA was 0.20%, the sensors' performance was the optimal. The sensors were flexible, could sense the minimum objects in the maximum sensing distance, and could identify the objects and the orientation of objects under shallow sandy soil. The above research results provide a new method for the preparation of high-performance flexible proximity capacitive sensors.

Key words: graphene; composite particles; flexible composite film; proximity; sensor

0 引言

非接触传感器^[1-4]能通过感知物体接近时引起的环境电场以及温、湿度等的改变,以非接触方式获取物体位置、介电常数以及温度等信息。作为一类新型传感器,自新冠疫情爆发以来,非接触传感器受到了医学、安检等领域的广泛关注。电容式非接触传感器^[5]能感知环境电场的扰动,与电感式^[6]、电阻式^[7]以及其他非接触传感器^[8]相比,具有测试范围广泛(可区分导体与非导体)以及响应速度快(可用于动态物体的快速检测)等优点,备受柔性可穿戴器件及智能纺织品等领域的研究学者关注。然而,现有的大多数报道仅仅限于对电容式非接触传感器主要影响因素的定性描述,对于非接触传感的机理以及性能的调控方案还缺乏系统的定量分析。

电介质层作为电容式非接触传感器的重要组成部分,对其灵敏度、响应时间、检测极限等性能均可产生显著影响^[9-10]。柯西模型表明,电容式非接触传感器的非接触性能与电介质层的介电常数密切相关。现阶段的相关研究中,电介质层的基材多采用柔性材料,并通过以下两种方式改性材料,从而提升传感器的性能。其一是利用“微结构”或多孔结构,将低介电常数的空气等引入电介质层中,降低传感器对边缘电场的束缚能力,以提高电容式非接触传感器的灵敏度。Zheng等^[11]选择常用电介质聚二甲基硅氧烷(PDMS),将水@聚二甲基硅氧烷(Water@PDMS)在模具中加热蒸发水分并固化,制备具有多孔结构的PDMS电介质层,获得了高灵敏度电容式非接触传感器。然而,孔的均匀性难控,传感性能重复性低。其二是优化材料的化学组成,增

加传感器电场的电荷量强度,可有效提升电容式非接触传感器的检测能力。Wang等^[12]在丙烯酸(AA)与甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)的共聚物(P(AA-co-DMC))之间添加丙烯酰胺(AM)与N-羟乙基丙烯酰胺(HEMAA)的共聚物(P(AM-co-HEMAA)),制备得到了复合水凝胶膜,有效增强了电介质层极化能力,提升了电容传感器的高响应性,但却难以稳定调控材料结构。介电常数是电材料的最基本性能,但目前的研究未针对介电常数对电容传感器非接触传感性能的影响进行系统性研究,因此为提升电容式非接触传感器的非接触性能,需要探明介电材料的介电常数对电容式非接触传感器的具体作用原理,为制备高性能的电容式非接触传感器奠定基础。

针对目前电介质层的研究现状,本文提出一种制备均匀结构的柔性电介质薄膜的方法。将还原氧化石墨烯@聚甲基丙烯酸甲酯(rGO@PMMA)分散液与聚丙烯酸正丁酯(PBA)胶乳共混后烘干制备rGO@PMMA/PBA柔性复合薄膜传感器,考察rGO@PMMA复合粒子的表面形貌及吸附性能,并通过调控rGO@PMMA的用量制备一系列介电常数的电介质薄膜,最后将其组装为电容传感器;结合柯西模型,重点讨论了介电常数对传感器的非接触传感性能的具体影响。本文的研究结果将为高性能柔性薄膜非接触式电容传感器的制备提供一种新方法。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

实验试剂:氧化石墨烯水分散液(GO, 2 mg/mL)购于南京先丰纳米材料科技有限公司;甲基丙

烯酸甲酯(MMA,分析纯)、丙烯酸正丁酯(BA,分析纯)、抗坏血酸(Vc,分析纯),购于上海阿拉丁生物有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯)购于上海麦克林生化科技有限公司;偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA,分析纯),甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC,分析纯)购于杭州米克化工仪器有限公司;去离子水实验室自制。

实验仪器:恒温水浴锅(DF-101S,杭州大卫科教仪器有限公司);恒温鼓风烘箱(DHG-9140A,上海一恒科技有限公司);超声波细胞粉碎机(JY92-II N,宁波新芝生物科技股份有限公司);兰格蠕动泵(BT100-2J,保定兰格恒流泵有限公司);Zeta 电位仪(Brookhaven PLAS,美国布鲁克海文仪器公司);扫描电子显微镜(SEM, JSM-5610LV,日本 TEOL 公司);台式 LCR 万用表(Agilent E4980AL,美国安捷伦科技有限公司)。

1.2 实验方法

非接触式电容传感器的制备过程如图 1 所示。第一步:采用乳液聚合法制备阳离子的 PMMA 纳米粒子;第二步:将定量的氧化石墨烯(GO)逐滴加入到制备好的阳离子 PMMA 乳液中,得到氧化石墨烯@聚甲基丙烯酸甲酯(GO@PMMA)复合粒子;第三步:以抗坏血酸(Vc)还原 PMMA 粒子表面的 GO,制得 rGO@PMMA 复合粒子;第四步:将 rGO@PMMA 复合粒子加入到聚丙烯酸正丁酯(PBA)的阳离子乳液中,均匀混合后,烘干制备得到 rGO@PMMA/PBA 复合膜;第五步:将 rGO@PMMA/PBA 复合薄膜裁剪成固定尺寸,并在两端粘贴薄型导电铜片以及绝缘胶带封装,得到非接触式电容传感器。

1.2.1 PMMA 与 PBA 的制备

PMMA 及 PBA 乳液的制备配方如表 1 所示。

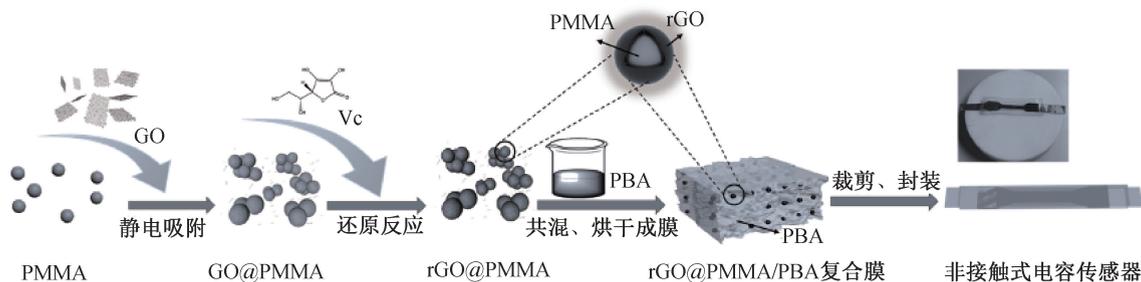


图 1 rGO@PMMA/PBA 复合薄膜的制备流程

表 1 PMMA 及 PBA 分散液的配方

乳液种类	打底溶液				预乳液				AIBA ^b
	CTAB	H ₂ O	预乳液	AIBA ^a	CTAB	H ₂ O	MMA	BA	
PMMA	0.80	120.00	9.50	0.08	4.00	200.00	130.00	0	0.40
PBA	0.80	120.00	9.50	0.08	4.00	200.00	0.00	130.00	0.40

注:a 表示 AIBA 用于打底溶液;b 表示 AIBA 用于预乳液。

PMMA 乳液的制备:将 0.80 g CTAB 溶于 120.00 g 水中,得到表 1 中的打底溶液,之后将打底溶液移入四颈烧瓶中,并置于 75 °C 的水浴锅中;随后将 4.00 g CTAB 溶于 200.00 g 水中,完全溶解之后再加入 130.00 g 单体(MMA),搅拌预乳化后得到表 1 中预乳液;取 9.50 g 预乳液加入四颈烧瓶中,待四颈烧瓶温度达到 75 °C 时,将 0.08 g AIBA 溶于 2.00 g 水中,快速注入四颈烧瓶,30 min 后,将 0.40 g AIBA 加入预乳液中,搅拌均匀并开始缓慢滴加,滴加时间 4 h,滴加结束后升温至 80 °C,继续反应 30 min 后,降至 25 °C 后,得到实验所用的 PMMA 乳液。

PBA 乳液的制备:将 0.80 g CTAB 溶于 120.00 g 水中,得到表 1 中的打底溶液,之后将打底

溶液移入四颈烧瓶中,并置于 75 °C 的水浴锅中;后将 4.00 g CTAB 溶于 200.00 g 水中,完全溶解之后再加入 130.00 g 单体(BA),搅拌预乳化后得到表 1 中预乳液;取 9.50 g 预乳液加入四颈烧瓶中,待四颈烧瓶温度达到 75 °C 时,将 0.08 g AIBA 溶于 2.00 g 水中,快速注入四颈烧瓶,30 min 后,将 0.40 g AIBA 加入预乳液中,搅拌均匀并开始缓慢滴加,设定滴加时间为 4 h,滴加结束后升温至 80 °C,继续反应 30 min 后,降至 25 °C 后,得到实验所用的 PBA 乳液。

1.2.2 rGO@PMMA 复合粒子的制备

将一定量的 GO 水分散液缓慢滴加至搅拌的 PMMA 乳液中,滴加完成后持续搅拌 15 min,使 PMMA 与 GO 通过静电力紧密结合,得到 GO@

PMMA 复合粒子;继续向得到的复合粒子分散液中加入三倍 GO 质量的 Vc 并置于 60 °C 下搅拌 24 h,使 GO 充分还原,得到可稳定分散的 rGO@PMMA 复合粒子分散液。将上述产物离心洗涤,除去多余的 Vc。

1.2.3 rGO@PMMA/PBA 复合薄膜以及电容传感器的制备

将制得的 rGO@PMMA 复合粒子水分散液(rGO 负载量为 4.0%,按质量分数计)与 PBA 乳液

按照配方(表 2)的比例混合,均匀搅拌 10 min 后,将混合液置于聚四氟乙烯模具中,50 °C 条件下烘干 24 h,得到一系列 rGO@PMMA/PBA 复合薄膜。膜材料的主要配方如表 2 所示,制得的复合膜质量均为 1.50 g 左右。用冲片机将复合薄膜裁剪成固定尺寸(长×宽:2 cm×1 cm)试样,试样两端分别连接铜电极后使用绝缘胶带封装,最终制得柔性薄膜电容传感器。

表 2 rGO@PMMA/PBA 复合薄膜的配方

复合薄膜样品	rGO@PMMA 用量/g ^a	rGO@PMMA 占比 ^b /%	rGO 占比 ^c /%	PBA 用量 ^d /g
F1	0	0	0	6.25
F2	0.37	2.50	0.10	6.10
F3	0.75	5.00	0.20	5.94
F4	1.13	7.50	0.30	5.78
F5	1.50	10.00	0.40	5.63
F6	1.83	12.50	0.50	5.47
F7	2.25	15.00	0.60	5.31
F8	2.63	17.5	0.70	5.16
F9	3.00	20.00	0.80	5.00

注:a 表示复合胶乳固含量为 10.0%,rGO 占复合胶乳干重的 4.0%;b 表示薄膜中复合粒子的质量百分比;c 表示薄膜中 rGO 的质量百分比;d 表示 PBA 胶乳固含量为 24.0%。

1.3 测试与表征

1.3.1 PMMA 粒子与 rGO@PMMA 复合粒子的形貌观测

将分散在乙醇中的粒子滴加到硅片上,25 °C 下放置干燥后,采用场发射扫描电子显微镜观测粒子表面形貌。

1.3.2 GO 与 rGO 的结构组成表征

将真空干燥后的 GO 与 rGO,与溴化钾混合压片后,使用傅里叶红外光谱仪测试样品的结构组成。

1.3.3 rGO 的吸附牢度测试

将 3 种不同 rGO 负载量(2.0%、4.0% 与 6.0%)的 rGO@PMMA 复合胶乳离心,直至复合粒子沉降。在此期间,未紧密吸附的 rGO 则会游离在上层清液中,抽取等量上层清液,测试其 UV 吸收光谱,并以质量浓度为 0.1% 的 rGO 水分散液的 UV 光谱作为参考标准,以辅助判定上层清液中 rGO 浓度。

1.3.4 薄膜形貌观测

将薄膜在液氮中低温淬断,喷金处理后,采用场发射扫描电子显微镜观测薄膜断面的表面形貌。

1.3.5 电容传感器的非接触性能测试

将制备的非接触式电容传感器两电极分别夹在 LCR 表(E4980AL)两个接口端,并将 LCR 表调节到电容模式(C_p),等到仪器电容稳定后,将物体靠

近传感器,测试电容变化值。

2 结果与讨论

2.1 rGO@PMMA 复合粒子的形貌分析

图 2 对比了 PMMA、GO@PMMA 以及 rGO@PMMA 的 SEM 照片。图 3 为还原前后 GO 与 rGO 的 FTIR 光谱图以及不同 rGO 负载量下所得上层液的紫外吸收曲线图。由图 2(a)可以看到,纯 PMMA 粒子呈均匀的球形,外形轮廓清晰,粒径约为 100 nm。加入 GO 后,粒子被 GO 包裹(图 2(b))。由图 3(a)中的 FTIR 图谱所示,经 Vc 还原后,GO 谱图中 3430 cm⁻¹ 处—OH 基团、1725 cm⁻¹ 处 C=O 基团、1630 cm⁻¹ 处—COOH 基团以及 1055 cm⁻¹ 处 C—O—C 的吸收峰明显减弱,表明 GO 被还原为 rGO^[13]。此时的粒子表面呈现褶皱状形貌,表明 PMMA 表面的 GO 被还原为 rGO 后形成了 rGO@PMMA 复合粒子,如图 2(c)所示。通过离心,使 rGO@PMMA 颗粒沉降,以紫外吸收光谱仪测试离心得到的上层液中游离 rGO 浓度,结果如图 3(b)所示。(rGO 的特征吸收峰波长为 268 nm^[14])。

依据朗伯—比尔定律,课题组前期^[15]测试了不同 rGO 浓度水分散液在 268 nm 波长处的吸光度值,制定了标准曲线并拟合了函数关系,如式(1):

$$W = \frac{A + 0.03475}{10.3525} \quad (1)$$

其中: W 为离心后上层清液中 rGO 的质量浓度; A 为离心后上层清液在 268 nm 处的吸光度值。

由图 3(b)可见,当 rGO 负载量由 2.0%、4.0% 增至 6.0% 时,268 nm 处上层清液的吸光度值(A) 依次为 0.13、0.15 和 1.51,代入式(1)的 rGO 质量浓度与吸光度值的关系式可得,上层清液中 rGO 的质量浓度依次为 0.013%、0.015% 以及 0.15%。

结合式(2)计算复合粒子对 rGO 的吸附效率(η),由此考察了 rGO 在 PMMA 表面的吸附牢度。吸附效率与离心后上层清液中 rGO 的质量浓度关

系如式(2):

$$\eta = \frac{M_0 + W \times M_1}{M_0} \quad (2)$$

其中: M_0 为制备复合粒子时 GO 总投入质量; W 为离心后上层清液中 rGO 的质量浓度; M_1 为复合胶乳体系中水的总质量。

由此计算得到 3 种负载量的 rGO 吸附效率依次为 99.35%、99.62% 和 92.50%, 即当 rGO 负载量达到 6.0% 时,粒子对 rGO 的吸附效率明显降低。由于游离的 rGO 会发生团聚,破坏复合膜的结构均匀性,因此下文中选取 rGO 负载量为 4.0% 的 rGO@PMMA 复合粒子开展了后续研究。

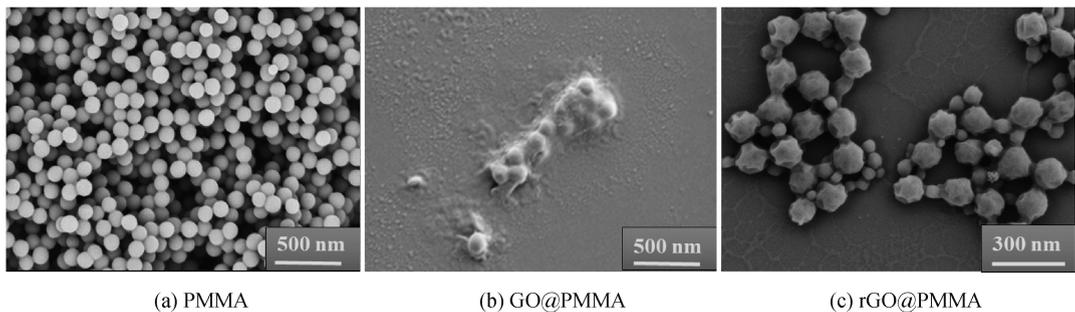
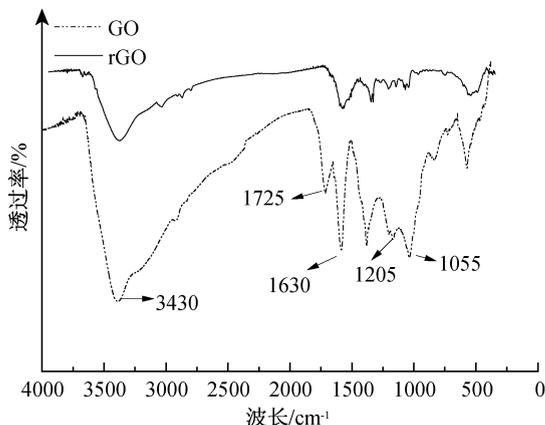
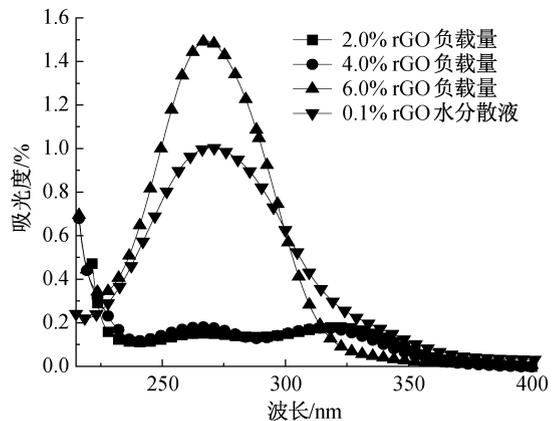


图 2 PMMA、GO@PMMA 以及 rGO@PMMA 的 SEM 照片



(a) 还原前后的 GO 与 rGO 的 FTIR 光谱



(b) 不同 rGO 负载量上层液紫外吸收曲线

图 3 还原前后 GO 与 rGO 的 FTIR 光谱以及不同 rGO 负载量下所得上层液紫外吸收曲线

2.2 柔性 rGO@PMMA/PBA 复合薄膜的形貌与介电性分析

按表 2 配方配制铸膜液,分别制备了纯 PBA 薄膜(F1)以及不同 rGO@PMMA 含量的复合胶膜(F2—F9)。图 4 对比了薄膜的光学照片以及薄膜断面的 SEM 照片。由图 4(a)及(b)可见,PBA 胶膜柔软,无色、透明度高且断面平整。加入 rGO@PMMA 后,图 4(c)中 rGO@PMMA/PBA 复合薄膜的颜色变为黑色,但依然具有与 PBA 膜相似的柔性;图 4(d)中,膜的断面出现许多颗粒且分布均匀,一方面表明 50 °C 的成膜温度下,rGO@PMMA 未

发生明显变形,依然保持其最初的球球形貌,另一方面表明铸膜液中的 rGO@PMMA 分散稳定,成膜过程中未出现聚集现象。

图 5(a)考察了 rGO@PMMA 填料含量对复合薄膜介电常数与电导的影响。未添加 rGO@PMMA 复合粒子时,纯 PBA 膜(F1)介电常数为 2.0 C²/(N·M²)。复合粒子的加入使膜发生极化,复合薄膜的介电常数逐渐增高。当 rGO@PMMA 含量为 1.0% 时,复合薄膜的介电常数提高至 4.2 C²/(N·M²);当填料量达到 20.0% (F9) 时,复合薄膜的介电常数提升至 13.7 C²/(N·

M^2)。同时, rGO@PMMA 复合粒子的加入也可提高了复合薄膜的电导, 由图 5(a) 可见, 当填料量低于 15.0% (F1—F7) 时, 复合膜为非导体。当填料量超过 15.0% (F8—F9) 后, 复合薄膜转变为导体, 表明此时膜中相邻 rGO@PMMA 表面 rGO 通过隧道效应或相互接触形成连续的导电通路; 继续提高填料量至 20.0% (F9) 时, 膜的电导达到 $3.57 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 。基于以上数据可得, 达到导电渗流阈值时, rGO@PMMA 填料量为 15.0% ~

17.5%, 此时膜中的 rGO 含量为 0.6% ~ 0.9%, 与文献[16]中对此类结构材料渗流阈值的报道数据(质量分数 0.8%) 相符。将 F2、F3、F4 及 F5 分别组装为电容传感器, 在 100 Hz ~ 100 kHz 的交流频率下测试了传感器的初始电容值。由图 5(b) 可见, 随着材料介电常数的降低以及频率(f) 的增高, 传感器的初始电容值(C_0) 减小, 这与容抗公式 $X_c = 1/(2\pi fC)$ 的预期相符, 其中 X_c 为容抗, f 为交流电频率, C 为电容值。

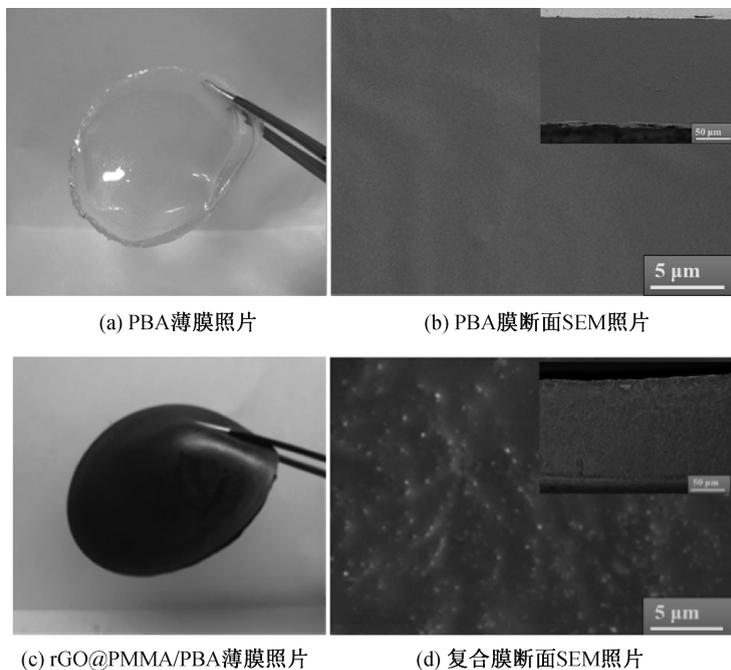


图 4 膜材料的照片以及断面 SEM 照片

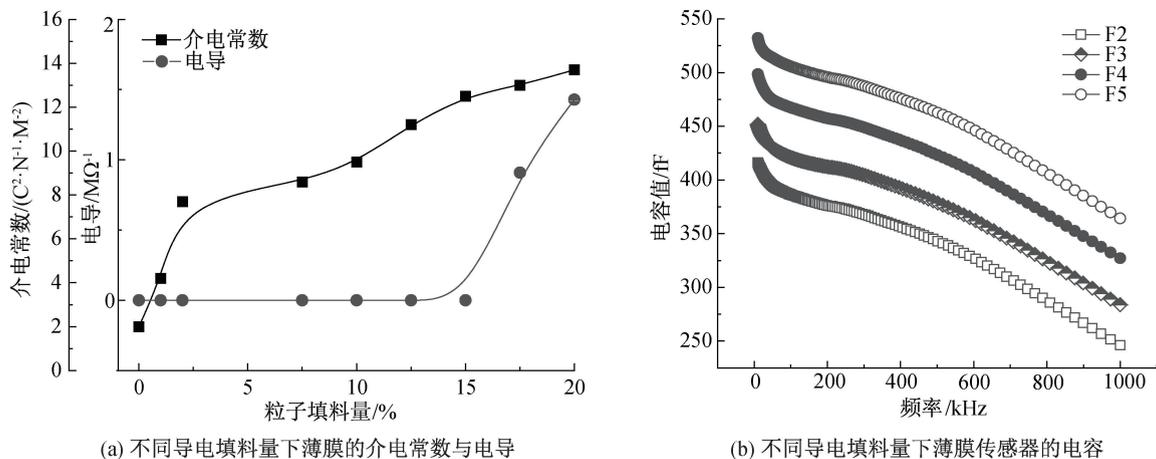


图 5 不同导电填料量下薄膜的电学性能以及构成传感器的电容性能

2.3 rGO@PMMA 薄膜电容传感器非接触性能分析

改变测试电路中交流电的频率, 考察了以 F2、F3、F4 以及 F5 组装的 4 只电容传感器对接近物体距离及物理尺寸的辨识能力, 结果如图 6 所示。由

图 6(a) 可见, 虽然测试频率并未改变传感器的响应值, 但因高频下传感器初始电容值(图 5(b)) 减小, 传感器灵敏度(S , 式 3) 呈现随频率升高而增强的趋势, 因此交流频率增加时, 响应值的变化率增大, 即采用高频率测试电路可提高传感灵敏度。传感器灵

敏度 S 的计算公式为:

$$S = \frac{\Delta C}{C_0} \quad (3)$$

其中: ΔC 为传感器的响应值; C_0 为传感器的初始值。

图 6(b)考察了 4 只传感器对接近物体物理尺寸的辨识能力(测试频率固定为 10 kHz)。物体选用铁片,其质心与传感器中心的垂直距离固定为 1 cm。当铁片面积固定为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 时,传感器响应值排序为:F3、F4、F2、F5,其中 F3 的响应值几乎为

F2 的 2 倍,为 F4 的 1.3 倍。随着面积的减小,铁片对环境电场的影响减弱,因此响应值逐渐降低。当铁片面积降至 $0.1 \times 0.1 \text{ cm}^2$ 时,仅 F3 传感器可产生响应。进而,以 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的铁片为待测物,考察了传感器的最远检测距离。由图 6(c)可见,随着与传感器距离的增大,传感器对铁片的响应逐渐减弱,当传感器的响应值低于仪器噪声值的 5 倍(3 fF),视为传感器达到检测下限,依此为依据,测得传感器 F2、F3、F4 和 F5 的最远检测距离依次为 12、15、13 cm 和 10 cm,即 F3 传感器具有最远的检测距离。

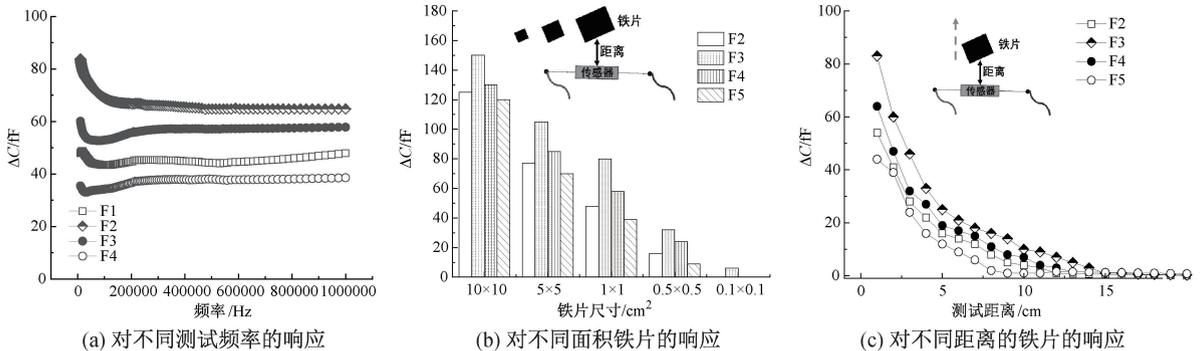


图 6 非接触式传感器的非接触电容性能的对比

综合图 5 中介电常数变化以及图 6(b)及图 6(c)的数据可知,具有最优传感性能的 F3 膜的介电常数居中,即电容传感器的性能随介电常数呈先上升后下降的趋势。为探究其原因,做出如下假设:在 rGO@PMMA/PBA 复合胶膜中,两个相邻复合粒子表面的 rGO 视为电极板,粒子间的 PBA 视作介电层,由此形成微电容^[17],复合膜微电容结构如图 7 所示。

基于柯西模型^[18],构建电容传感器的响应值(ΔC)与 rGO@PMMA 复合粒子含量(C_g)间的关系式,如下式(4)。对式(4)求一阶导数可得式(5)。在实验考察的 rGO 浓度范围(0~0.9%),式(4)中 ΔC 为的导数 0 时, $C_g = 0.23\%$ 。即传感器的理论电容变化值(非接触性能)与导电填料含量的关系呈

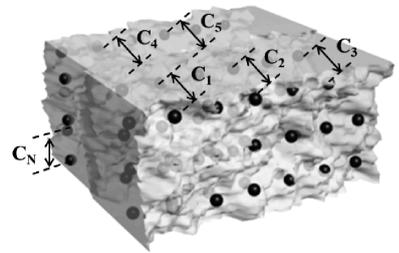


图 7 rGO@PMMA/PBA 复合胶膜中微电容结构示意图。现出先增长并且在 $C_g = 0.23\%$ 达到最大值,后下降的趋势,实验结果显示,非接触传感性能最优的复合薄膜 F3 的填料量($C_g = 0.20\%$)与理论值相近。表明微电容理论与柯西概率模型可解释 rGO@PMMA/PBA 复合胶膜中 rGO 含量与传感器响应值之间的关系。

$$\Delta C = \frac{W_\epsilon [1 - F(0; C_g^*; \gamma)]}{16C_{\text{微}} U r^2} \times \frac{K * \frac{1}{(1 - C_g)^2}}{\frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{C_g - C_g^*}{\gamma}\right) + F(0; C_g^*; \gamma)} C_0 \quad (4)$$

$$\Delta C' = \frac{W_\epsilon [1 - F(0; C_g^*; \gamma)]}{16C_{\text{微}} U r^2} \times \frac{-\frac{2}{\pi} \frac{1}{(1 - C_g)^2} \arctan\left(\frac{C_g - C_g^*}{\gamma}\right) + \frac{1}{(1 - C_g)} - \frac{1}{\pi} \times \frac{\gamma}{\gamma^2 + (C_g - C_g^*)^2}}{\left[\frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{C_g - C_g^*}{\gamma}\right) + F(0; C_g^*; \gamma)\right]^2} C_0 \quad (5)$$

其中: C_g^* 为复合材料的渗流阈值,“rGO@PMMA/PBA”复合薄膜的 C_g^* 介于 0.6%~0.9%; 对于一

般适用微电容模型的复合材料, $\gamma = 0.003$, $F(0; C_g^*; \gamma)$ 的值为 0.999^[19]; K 为修正参数; C_0 为初始

电容值常数, W 为电场强度与电场能量密度正比系数, ϵ 为 PBA 相对空气的介电常数, $C_{\text{微}}$ 为微电容对界面电容的贡献, U 为微电容两端的电压差, r 为填料与试探电荷的距离。

2.4 电容式非接触传感器的柔性及对浅埋物体的辨识能力分析

以 F3 传感器为例, 将传感器拉伸至 100% 形变后解除应力, 重复这一过程 200 次, 并采用 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 尺寸的铁片测试其电容值变化, 以检测形变对传感器响应稳定性的影响。由图 8 可见, 在 5、10 cm 和 15 cm 的检测距离下, 前 25 次拉伸循环后, 传感器的电容响应值与拉伸前相比均有降低, 但降低值小于 5%, 即拉伸并未引起响应性能的明显劣化; 之后, 虽然拉伸次数增多, 但传感器的响应性能趋于稳定, 即拉伸不再影响器件的非接触传感性能, 表明传感器具有柔性, 在智能纺织品以及电子皮肤等领域拥有良好的应用前景。

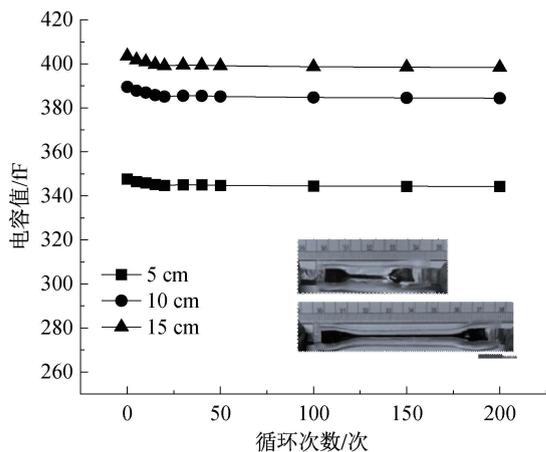


图 8 非接触式传感器在重复拉伸形变下的响应性能

基于传感器的非接触响应特性, 尝试将其用于浅埋物体的辨识及定位。如图 9 所示, 将木片、铁片、橡胶片和玻璃片埋入沙堆中, 埋入深度均为 5 cm, 当 F3 组成的传感器从 1 cm 高处扫过沙堆表面时, 读取的数据如图 10 所示。由图可见, 传感器对 4 种物体产生了数值不等的响应, 其中对铁片的响应值最高, 对木片的响应值最小。这是因为铁片作为导体对传感器电场的干扰最强烈, 面对其他三者(木头、橡胶片以及玻璃)作为非导体, 传感器响应明显较铁片的响应弱。同时由于材质的介电常数不同 ($\epsilon_{\text{橡胶片}} > \epsilon_{\text{木头}} \approx \epsilon_{\text{玻璃}}$), 三者的响应也产生了细微的差距。由此表明该传感器不但可根据物体的介电性质分辨物体的材质, 而且还可辨识物体的方位, 有望用于浅地层物探等场景。

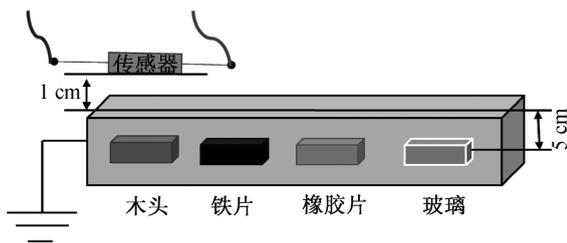


图 9 模拟非接触传感器扫描浅埋物体的示意图

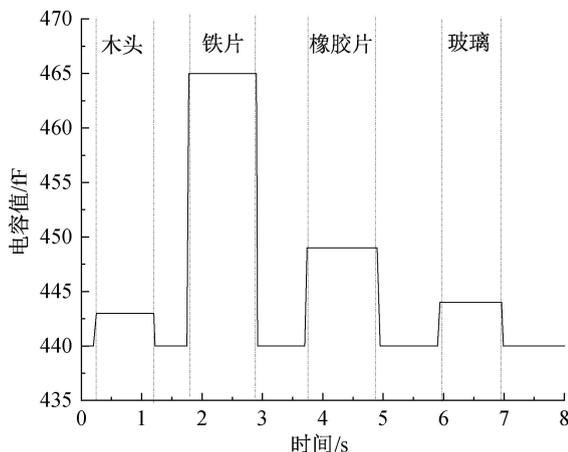


图 10 电容式非接触传感器扫描沙堆的测试数据图

3 结论

本文将 rGO@PMMA 复合粒子与 PBA 胶乳共混铸膜, 得到了结构均一的柔性 rGO@PMMA/PBA 复合薄膜, 然后以其为电介质材料组装成柔性非接触式电容传感器, 系统考察了器件的非接触传感性能, 主要得到以下结论:

a) GO 与阳离子 PMMA 间通过静电力吸附得到的褶皱表面的 GO@PMMA 复合粒子, 后经 V_c 还原可得到具有导电性能的 rGO@PMMA 复合粒子; rGO 能稳定吸附在 PMMA 表面且 rGO 对 PMMA 的附着效率很高, 当 rGO 添加量小于 4.0% 时, 附着效率高达 99.5%。

b) 将 rGO@PMMA 与 PBA 共混后, 可铸得结构均一、连续的 rGO@PMMA/PBA 复合薄膜, 在 rGO@PMMA/PBA 复合膜中复合粒子 rGO@PMMA 的含量高至 10.0% 时, rGO@PMMA/PBA 复合膜仍然具有柔性; 随着膜中 rGO@PMMA 含量的增高, 膜的介电常数和电导增大, 当 rGO@PMMA 含量为 1.0% 时, 复合薄膜的介电常数提高至 $4.2 \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{M}^2)$; 当填料量达到 20.0% 时, 复合薄膜的介电常数提升至 $13.7 \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{M}^2)$; 当填料量低于 15.0% 时, 复合膜为非导体; 当填料量超过 15.0% 后, 复合薄膜转变为导体。

c) 将制备所得膜材裁剪封装后可得到电容式非

接触传感器,所得传感器的传感性能随 rGO@PMMA 含量呈现先增强后减弱的趋势,符合柯西模型的预测;当 rGO@PMMA 含量为 5.0%时(rGO 含量为 0.2%),电容式非接触传感器性能最优,不仅可检测 0.01 cm² 的铁片,而且最远检测距离可达 15 cm(铁片尺寸:1 cm²);此外,该电容式非接触传感器具有柔性,200 次的循环拉伸后,传感性能下降小于 5.0%,且可用于辨识浅埋物体及其方位。

参考文献:

- [1] Sony S, Dunphy K, Sadhu A, et al. A systematic review of convolutional neural network-based structural condition assessment techniques [J]. *Engineering Structures*, 2021, 226: 111347.
- [2] Wang J, Jiu J T, Nogi M, et al. A highly sensitive and flexible pressure sensor with electrodes and elastomeric interlayer containing silver nanowires [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 2926-2932.
- [3] Wang S H, Xie Y N, Niu S M, et al. Freestanding triboelectric-layer-based nanogenerators for harvesting energy from a moving object or human motion in contact and non-contact modes[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2818-2824.
- [4] Ye Y, Zhang C Y, He C L, et al. A review on applications of capacitive displacement sensing for capacitive proximity sensor[J]. *IEEE Access*, 8: 45325-45342.
- [5] Lee H, Mandivarapu J K, Ogbazghi N, et al. Real-time interface control with motion gesture recognition based on non-contact capacitive sensing [EB/OL]. (2022-01-05) [2022-08-11]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2201.01755>.
- [6] Bhar I, Mandal N. A review on advanced wireless passive temperature sensors[J]. *Measurement*, 2022, 187: 110255.
- [7] Zhang B W, Kahrizi M. High-temperature resistance fiber Bragg grating temperature sensor fabrication[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2007, 7(4): 586-591.
- [8] Liang Q J, Zheng Z G, Yan X Q, et al. Functional triboelectric generator as self-powered vibration sensor with contact mode and non-contact mode [J]. *Nano Energy*, 2015, 14: 209-216.
- [9] Tang Y J, Zhou H, Sun X P, et al. Triboelectric touch-free screen sensor for noncontact gesture recognizing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(5): 1907893.
- [10] Kulkarni M R, John R A, Rajput M, et al. Transparent flexible multifunctional nanostructured architectures for non-optical readout, proximity, and pressure sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(17): 15015-15021.
- [11] Zheng Y N, Yu Z, Mao G Y, et al. A wearable capacitive sensor based on ring/disk-shaped electrode and porous dielectric for noncontact healthcare monitoring[J]. *Global Challenges*, 2020, 4(5): 1900079.
- [12] Wang Q, Ding H Y, Hu X S, et al. A dual-trigger-mode ionic hydrogel sensor for contact or contactless motion recognition[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(10): 2673-2682.
- [13] 杨勇辉, 孙红娟, 彭同江. 石墨烯的氧化还原法制备及结构表征[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(11): 2083-2090.
- [14] Hassan M, Reddy K R, Haque E, et al. High-yield aqueous phase exfoliation of graphene for facile nanocomposite synthesis via emulsion polymerization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 410: 43-51.
- [15] 宋杰宇. 基于“PEDOT:PSS/rGO@PS 粒子”的拉伸薄膜传感器的压阻性能调控[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021: 15-20.
- [16] Fernández-Merino M J, Guardia L, Paredes J I, et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6426-6432.
- [17] Hashemi R, Weng G J. A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings[J]. *Carbon*, 2016, 96: 474-490.
- [18] Yang L, Liu Y, Filipe C D M, et al. Development of a highly sensitive, broad-range hierarchically structured reduced graphene oxide/PolyHIPE foam for pressure sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(4): 4318-4327.
- [19] 严家兴. 基于“rGO/阳离子胶乳”静电自组装体的柔性非接触式距离传感器[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020: 29-34.