基于 MXene 和多孔 PVB 的高灵敏压阻柔性传感器 可用于健康监测

单光存¹, 范文静¹, 尹明^{2*}

1. 北京航空航天大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100191;

2. 解放军总医院第二医学中心, 北京 100853

* 联系人, E-mail: ym301@163.com

A highly sensitive piezoresistive sensor based on MXenes and PVB for better health monitoring service

Guangcun Shan¹, Wenjing Fan¹ & Ming Yin^{2*}

¹School of Instrumentation Science and Opto-electronics Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

²Second Medical Center, Chinese PLA General Hospital, Beijing 100853, China

* Corresponding author, E-mail: ym301@163.com

doi: 10.1360/TB-2020-0877

据世界卫生组织统计数据显示, 心血管疾病已成为威胁人体健康的“第一杀手”。全球 5690 万例死亡人群中, 约有 1790 万人死于心血管疾病, 占全球死亡总数的 31%, 其中, 超过 80% 死于心脏病和中风。我国也是心血管疾病大国, 心血管病患人数已达到 2.9 亿。面对老年心血管疾病的威胁, 人们从最初的“治已病”转向聚焦“治未病”, 在临床上逐渐开始采用可穿戴式柔性电子技术作为新兴的一种健康监测手段, 从而实现对心血管相关生理参数的实时、连续监测。在柔性传感的研究中, 压阻传感器可以将外界压力引起的材料电阻变化转化为电信号输出, 此类压阻传感器和技术可实现对心血管系统健康状态的脉搏和血压等参数监测, 并且具有结构简单、制备成本低、易操作等优点。但传统的压敏材料的内部结构及其制备方法导致了传感器的不稳定性和低的灵敏度, 因而需要研究人员持续研究更高效的新材料来解决上述问题。作为一种新型的二维过渡金属碳化物或碳氮化物(MXene), 层状 MXene 在外界压力作用下, 内部层间距将发生极大变化, 从而使基于 MXene 的压力传感器能够获得较高的灵敏度。北京航空航天大学单光存研究组与西北工业大学黄维研究组^[1]合作, 研制了一种新型的基于高导电性 MXene 和具有多孔结构聚乙烯醇缩丁醛(PVB)材料的高灵敏压阻传感器, 实现了兼具检测范围宽、检测限低、检测电压低、功耗低、响应时间快、机械稳定性好等优点的高性能高灵敏柔性传感器。相关研究成果发表于 *Nanoscale* 上。

自 2011 年 MXene 家族的第一个成员被 Gogotsi 课题组^[2]合成以来, MXene 作为一种新型的二维过渡金属碳化物或碳氮化物, 由于其具有优异的金属导电性、较大的比表面积、良好的热稳定性和机械性能等特征, 在超级电容^[2,3]、电磁干扰屏蔽^[4,5]、场效应晶体管^[6]和传感器^[7,8]等方面展现出了广泛的应用前景。

MXene 在外界压力作用下, 其内部的层状结构之间的距离发生极大变化, 因此具有较高的灵敏度; PVB 是一种可以提高灵敏度和检测阈值并且可以耐腐蚀的黏性材料。单光存研究组与黄维研究组^[1]所研发的传感器由 4 层结构组成(图 1), 分别为: 覆铜的 PET 薄膜、MXene、PVB 和绝缘胶带。Cu 采用叉指电极结构以构成电流回路, 利用喷枪将 MXene 层喷到柔性叉指电极上, 并且 MXene 的厚度是可调节的, 一般由传感器所需的电阻范围决定。然后将溶解在乙醇中的 PVB 喷洒在 MXene 层上, 再用普通绝缘胶带作为 PVB 层的保护层, 以确保 MXene 在外部机械应力作用下不会脱落。聚二甲基硅氧烷(PDMS)可作为最终包装, 以确保传感器的长期使用^[1,9]。

测试了传感器的灵敏度、响应时间、重复性、检测范围等各项性能。传感器在不同的外界压力下具有不同的灵敏度: $\sim 11.9 \text{ kPa}^{-1}$ (31.2~312 Pa)、 $\sim 1.15 \text{ kPa}^{-1}$ (312~62.4 kPa) 和 $\sim 0.20 \text{ kPa}^{-1}$ (62.4~1248.4 kPa), 不同的灵敏度使得传感器能够应用于不同的场景要求中。传感器的响应和恢复时间分别为 100 和 110 ms, 其主要是由 PVB 多孔结构的弹

图 1 (网络版彩色)MXene/PVB 压阻传感器的制作流程示意图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration for preparation process of the MXene/PVB-based sensor

性、韧性和柔韧性决定的；可探测的最小压力为 6.8 Pa，而且传感器具有很宽的检测范围(31.2 Pa~2.205 MPa)，其感知范围比目前报道的基于 MXene 的传感器最大值还高了 1 个数量级。除此之外，传感器的功耗约为 3.6×10^{-10} W，这是目前基于 MXene 的传感器的最低功耗。这些优异的传感器性能使得基于 MXene 和 PVB 的压阻传感器能够应用于柔性可穿戴技术中。

传感器具有较宽的检测范围，而且在较小外界压力作用下具有较高的灵敏度。将其应用于人类肢体活动(眨眼、行走、关节活动)和生理状态(呼吸和脉搏)等的监测中，结果表明输出信号与人体活动高度同步(图 2)。将传感器与微电路连接并植入蓝牙模块后，输出电流或电阻信号可以转化为无限电磁信号，当传感器受到外界压力后仍然可以得到快速、清晰的响应。为了验证传感器的准确性，制作了一个 4×4 的传感器阵列，并将不同重量的硬币置于不同

的位置，得到的输出大小与硬币的重量一一对应，说明基于 MXene 和 PVB 传感器具有可应用于可穿戴设备和电子皮肤方面的巨大潜力。

MXene 具有优异的导电性、机械性能，表面具有丰富的官能团，因此可以将 MXene 喷涂于纤维表面并将其利用柔性材料进行封装，将封装后的纤维根据需求编织成不同种类的织物，形成具有传感功能的智能服装，从而应用于不同的场合，达到监测不同场景压力的作用。

将 MXene 和 PVB 多孔结构结合制作的压阻传感器，首次实现了同时具有检测范围宽、检测限低、检测电压低、功耗低、响应时间快、机械稳定性好等特点，实现了对人体活动和健康的监测。该研究证实了基于二维材料 MXene 的新型高灵敏柔性传感器可用于重要生理信号的监测，从而可实现睡眠呼吸暂停综合征和心血管疾病的实时、长期监测^[8]，在个性医疗、治未病等方面有着广泛的应用前景。

图 2 (网络版彩色)基于 MXene/PVB 高灵敏压阻传感器用于检测人的系列活动的传感响应测量曲线。(a) 行走的 I - T 曲线(传感器连接到脚踝)；(b) 人体脉搏的 I - T 曲线，在插图图像中显示 P、T 和 D 波的信号

Figure 2 (Color online) The MXene/PVB-based sensor are used to detect a series of human activities. (a) I - T curves for walking (the sensor was attached to ankle). (b) I - T curve for a human pulse, illustrating sensing signals for the P, T, and D waves in the insets image

推荐阅读文献

- 1 Qin R, Hu M, Li X, et al. A highly sensitive piezoresistive sensor based on MXenes and polyvinyl butyral with a wide detection limit and low power consumption. *Nanoscale*, 2020, 10: 1622–1630
- 2 Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv Mater*, 2011, 23: 4248–4253
- 3 Wang N, Liu J Z, Hu M J, et al. Laser-cutting fabrication of MXene-based flexible micro-supercapacitors with high areal capacitance. *ChemNanoMat*, 2019, 5: 658–665
- 4 Shahzad F, Alhabeb M, Hatter C B, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, 353: 1137
- 5 Hu M, Zhang N, Shan G, et al. Two-dimensional materials: Emerging toolkit for construction of ultrathin high-efficiency microwave shield and absorber. *Front Phys*, 2018, 13: 138113
- 6 Xu B, Zhu M, Zhang W, et al. Ultrathin MXene-micropattern-based field-effect transistor for probing neural activity. *Adv Mater*, 2016, 28: 3333–3339
- 7 Shi X, Wang H, Xie X, et al. Bioinspired ultrasensitive and stretchable MXene-based strain sensor via nacre-mimetic microscale “brick-and-mortar” architecture. *ACS Nano*, 2019, 13: 649–659
- 8 Pu J, Zhao X, Zha X, et al. Multilayer structured AgNW/WPU-MXene fiber strain sensors with ultrahigh sensitivity and a wide operating range for wearable monitoring and healthcare. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 15913–15923
- 9 Shan G, Qin R, Hu M. A MXene-based highly sensitive piezoresistive sensor and its fabrication method. China Patent, 110631743.A, 2020-09-30