

聚氨酯-碳纳米管@碲化铋复合气凝胶的制备及传感性能

曹 颖^{1,2}, 彭 露¹, 夏 双^{1,2}, 白 菊¹, 张 珽^{1,2}, 李 铁^{1,2}

(1. 中国科学院 苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123; 2. 中国科学技术大学 纳米科学技术学院, 苏州 215100)

摘 要: 随着仿生人形机器人等智能装备的快速发展, 具有仿人手指触感功能的柔性触觉传感器技术受到广泛关注。然而, 现有多模态柔性触觉传感器所用敏感材料缺乏选择性响应能力, 导致其所输出信号易产生相互交叉干扰的现象, 难以满足系统轻量化、集成化的发展需求。基于此, 本研究设计并制备了一种新型聚氨酯-碳纳米管@碲化铋(WPU-CNT@Bi₂Te₃)复合气凝胶敏感材料, 通过组分比例优化, 其最大压缩应变可达 60%、压缩强度为 9.4 kPa。CNT 的压阻效应可实现对机械压力刺激的响应, 而 Bi₂Te₃ 的热电效应则能够快速响应外界温度的变化。基于这两种独立感知机制, 本研究构建的柔性触觉传感器实现了对压力与温度的高灵敏感知(压力灵敏度系数(GF)为 -1.28 kPa⁻¹, 温度响应灵敏度为 1.2 K⁻¹, 最小感知温差为 0.4 K), 具有快速(压阻响应时间为 0.14 s、恢复时间为 0.18 s, 温度响应时间最快为 0.28 s)、高稳定(1300 次热循环输出值不衰减)且互不干扰的响应能力, 并赋予了所集成机械手对物体软硬及温度等性质的感知功能。

关 键 词: 气凝胶; 柔性传感器; 压阻效应; 热电效应

中图分类号: TB332; O613 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)05-0619-09

Polyurethane-carbon Nanotubes@Bismuth Telluride Hybrid Aerogel: Preparation and Sensing Properties

CAO Ying^{1,2}, PENG Lu¹, XIA Shuang^{1,2}, BAI Ju¹, ZHANG Ting^{1,2}, LI Tie^{1,2}

(1. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China; 2. School of Nano Science and Technology, University of Science and Technology of China, Suzhou 215100, China)

Abstract: With the rapid development of intelligent equipment such as bionic humanoid robots, flexible tactile sensors have attracted increasing attention for their bionic haptic behaviors similar to human fingers. However, the existing sensing materials used for assembling multimodal flexible tactile sensors still lack the high-selective response capabilities, resulting in the cross-interference phenomenon of various output signals, which is difficult to meet the lightweight and integrated requirements of microsystems. In this study, a new-style polyurethane-carbon nanotubes@bismuth telluride (WPU-CNT@Bi₂Te₃) hybrid aerogel was designed and prepared, which exhibits a

收稿日期: 2025-07-08; 收到修改稿日期: 2025-10-21; 网络出版日期: 2025-11-11

基金项目: 江西省自然科学基金杰出青年基金(20224ACB212001); 国家自然科学基金(62471466, 62125112); 姑苏领军人才项目(ZXL2024378)

Jiangxi Provincial Natural Science Foundation of Distinguished Young Scholars Fund Project (20224ACB212001); National Natural Science Foundation of China (62471466, 62125112); Gusu Leading Talent Program (ZXL2024378)

作者简介: 曹 颖(2001-), 女, 硕士研究生. E-mail: cy13897985409@mail.ustc.edu.cn

CAO Ying (2001-), female, Master candidate. E-mail: cy13897985409@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 张 珽, 研究员. E-mail: tzhang2009@sinano.ac.cn; 李 铁, 研究员. E-mail: tli2014@sinano.ac.cn

ZHANG Ting, professor. E-mail: tzhang2009@sinano.ac.cn; LI Tie, professor. E-mail: tli2014@sinano.ac.cn

maximum compressive strain of 60% and a compressive strength of 9.4 kPa *via* the optimization of component ratios. Furthermore, according to the independent sensing principles of the piezoresistive effect of CNTs to mechanical pressure stimuli, and the thermoelectric effect of Bi_2Te_3 to changes in the external temperature, this hybrid aerogel derived flexible tactile sensor achieves high sensitivity (GF value of -1.28 kPa^{-1} , temperature response sensitivity of 1.2 K^{-1} , and minimum response temperature difference of 0.4 K) and rapid response behaviors (response and recovery times of 0.14 and 0.18 s for pressure, optimal response time of 0.28 s for temperature) to temperature and pressure, with high sensing stability (no degradation after 1300 thermal cycles) and non-mutual interference behaviors, endowing the equipped robotic hand with the perception capability to recognize both the hardness and temperature of various objects.

Key words: aerogel; flexible sensor; piezoresistive effect; thermoelectric effect

随着智能机器人、智能医疗监测及可穿戴电子设备等技术的快速发展,触觉传感器作为智能系统实现人机交互功能的关键组成部分,已成为当前电子器件领域的前沿研究之一^[1]。其中,柔性触觉传感器因具有大面积曲面共形贴敷等特征,在人形机器人、虚拟现实等新兴领域展现出良好的应用前景^[2]。然而,现有的柔性触觉传感器仍面临一些制约^[3-5],主要包括:其一,当多个单一模态响应的传感器以阵列形式集成时,传感单元输出信号之间容易产生相互串扰;其二,由于对温度、压力等刺激采用相同或相似的感知机制,使得一般多模态传感器的输出信号之间容易产生耦合,需较复杂的解耦来完成信号的解析应用。例如, Lee 等^[6]通过调控退火温度制备碳纳米纤维,虽然该材料能分别对温度与压力刺激产生电阻响应,但其仅在低压范围($<2 \text{ kPa}$)内实现有效解耦,无法解决大压力下信号串扰的问题。造成这些制约的关键原因是传感器敏感材料缺乏对多模态刺激的高选择性响应能力。因此,开发高性能敏感材料是解决上述瓶颈问题的有效途径之一^[7]。

近年来,研究人员基于压电效应^[8]、热阻效应^[9]、摩擦电效应^[10]等不同类型的传感原理,以及碳材料^[11]、金属纳米线^[12]、有机半导体^[13]、无机复合材料^[14]等不同种类的敏感材料,开发了一系列对压力、温度等具有高灵敏度响应能力的柔性触觉传感器,但仍存在单一柔性传感器对多模态刺激感知缺乏选择性响应等问题。Li 等^[15]制备了 Ag 纳米颗粒/聚二甲基硅氧烷气凝胶敏感材料,其对温度与压力响应灵敏度分别为 $0.0017 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 与 $117 \text{ mV}\cdot\text{kPa}^{-1}$,但由于采用单一热电响应机制,存在输出信号之间相互串扰的风险。目前,将两种或以上具有独立感知机制的敏感材料相复合,构建对多模态刺激具有高选择性响应特性的单一敏感材料体系,对解决上述制约具有重要指导意义,但这方面的报道还相对匮

乏。在众多敏感材料中,以碳纳米管(CNT)为代表的压阻型碳基敏感材料,具有良好的机械柔韧性、高导电性和稳定性,所制备的柔性传感器表现出良好的力学响应灵敏度和稳定性。Qiu 等^[16]制备了多壁 CNT 薄膜材料,其对温度与压力的响应灵敏度分别为 $0.95 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 与 0.74 kPa^{-1} 。另外,碲化铋(Bi_2Te_3)热电材料具有合成方法温和、载流子迁移率高等特点,能够对温度变化产生高灵敏响应能力,在构建热电型温度无源响应器件方面具有良好的应用前景。与此同时,提升热电响应性能的有效途径之一,是构建具有一定厚度的器件以达到其两端温差最大化,从而实现最优电压输出值。气凝胶是一类可通过调整成型方式等制备工艺条件,实现体积与压缩比可控的高质高轻功能材料体系,目前尚未有将 CNT 与 Bi_2Te_3 相复合构建气凝胶敏感材料,并探索其在温度-压力双模态感知性能方面的工作报道。

基于此,本工作拟将具有各自独立感知机制的压阻型力学感知 CNT 与热电型温度感知 Bi_2Te_3 相复合,以水性聚氨酯(WPU)为基底材料,通过在 CNT 表面原位生长 Bi_2Te_3 纳米片,并结合冷冻干燥策略,构建兼具良好机械性能及对压力与温度刺激具有高选择性响应能力的聚氨酯-碳纳米管@碲化铋(WPU-CNT@ Bi_2Te_3)复合气凝胶敏感材料体系。接着,探究由其组装的柔性触觉传感器对压力与温度的相互无干扰感知性能与响应机制。最后,将此柔性器件与机械手集成,探索其对实际物体性质的感知功能。

1 实验方法

1.1 试剂

硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、亚碲酸钠(Na_2TeO_3)、

氢氧化钠(NaOH)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙二醇(EG)、羟乙基纤维素(HEC, 100~200 mPa·s)、无水乙醇均购于上海国药集团,分析纯;WPU溶液(固含量38%)购于深圳市吉田化工有限公司;羧基化多壁碳纳米管(C-MWCNT, 95%)购于先锋纳米科技公司;导电银浆(SPI#05001-AB)购于瑞格瑞思科技有限公司。以上试剂均直接使用。

1.2 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶的制备及柔性传感器组装

本研究采用一步溶剂热法,通过在CNT表面原位生长Bi₂Te₃来获得CNT@Bi₂Te₃复合前驱体材料。此方法利用乙二醇的络合与还原作用,在180℃条件下诱导TeO₃²⁻与Bi³⁺发生氧化还原反应,促使Bi₂Te₃纳米晶在CNT表面成核并生长,最终形成规则的Bi₂Te₃六方纳米片结构,从而制备CNT@Bi₂Te₃复合材料。

具体制备过程如下。首先,将332 mg Na₂TeO₃、485 mg Bi(NO₃)₃·5H₂O及200 mg PVP溶于40 mL乙二醇,经30 min磁力搅拌形成均匀混合溶液。随后加入400 mg NaOH调节溶液pH,继续搅拌30 min至溶液透明。接着,将200 mg C-MWCNT加入上述透明溶液,超声分散2 h后CNT稳定悬浮。将混合溶液转移至100 mL聚四氟乙烯内衬反应釜,于180℃恒温反应6 h完成晶体生长。反应结束后,依次用去离子水与无水乙醇在10000 r·min⁻¹转速下离心20 min,以去除未反应的离子及有机残留,最后在60℃真空干燥24 h获得灰黑色CNT@Bi₂Te₃粉末。

WPU-CNT@Bi₂Te₃气凝胶的具体制备过程如图S1所示。首先,将3.0 g HEC粉末溶解在50℃100 mL去离子水中,得到3%(质量分数)HEC的水溶液。接着,在20 mL去离子水中加入1.0 g上述CNT@Bi₂Te₃前驱体,经30 min超声分散形成稳定的悬浮液。随后,加入6 mL去离子水、10 mL HEC溶液与4 mL WPU溶液,继续磁力搅拌3 h,再经75 W功率超声处理20 min后获得凝胶前驱体。最后,将其注入聚四氟乙烯模具,经-20℃冷冻12 h固定三维网络结构后,在-50℃、10 Pa条件下真空冷冻干燥24 h,获得WPU-CNT@Bi₂Te₃复合气凝胶敏感材料。在其两端涂覆导电银浆并贴上柔性导电电极后,构建具有压力-温度双模感知能力的柔性触觉传感器。

1.3 测试与表征

为测试柔性触觉传感器压力感知性能,搭建能够实时获取器件输出电阻信号的力学测试系统,其

主要由固定压力试验台(MARK-10, 型号ESM303)、步进测力计(MARK-10, 型号M5-10)、电化学工作站(型号CHI660D)等组成。测试时,首先将柔性传感器固定在测力计底部基座上,并通过垂直移动步进测力计,来向器件施加压力载荷。利用测力计实时记录施加的压力,同时利用电化学工作站采集器件电阻的变化信号。在实验过程中,电化学工作站会向传感器同步施加0.5 V的直流偏置电压,通过建立电流-电压($I-V$)的关系,推导出器件电阻随压力变化的响应特性。

同样地,为测试柔性触觉传感器温度感知性能,搭建能够实时获取器件热电输出开路电压的温度测试系统,其主要由固定压力试验台(MARK-10, 型号ESM303)、步进测力计(MARK-10, 型号M5-10)、可编程直流电源(RIGOL, 型号DP832A)、多通道电学测试仪(Keithley, 型号DAQ6510)、陶瓷电热片等组成。测试时,首先将柔性传感器固定在测力计底部基座上,并将陶瓷电热片黏贴在步进测力计的探头上,通过运行测力计来垂直移动陶瓷电热片,使其与器件表面进行接触。同时,陶瓷电热片可通过与其相连的直流电源施加不同电压(0~3 V)来调控其温度。当其与传感器表面接触时,器件左右或上下两端产生不同温差(电热片接触面温度与另一面室温),利用多通道电学测试仪采集器件由此温差所产生和输出的开路电压信号,以评估其温度传感性能。

采用Rigaku D/max-γB型X射线粉末衍射仪(XRD, Cu Kα辐射, $\lambda=1.54056$ Å)表征样品在 $2\theta=5.0^\circ\sim50.0^\circ$ 范围内的物相结构。采用JEOL 2010F型透射电子显微镜(TEM)及其选区电子衍射(SAED)功能模块分析样品微观形貌及元素分布状态。采用Philips XL30 FEG FE型扫描电子显微镜(SEM)及其X射线能量谱(EDS)功能模块测试样品形貌及元素组成。

2 结果与讨论

2.1 气凝胶的结构与形貌分析

为优化WPU-CNT@Bi₂Te₃气凝胶的组成成分,分别制备了不同CNT@Bi₂Te₃质量分数的样品,并测试与分析其塞贝克系数与电阻率(图S2)。结果表明,质量分数为10%的样品表现出最优的热电性能^[8-14]。通过XRD表征WPU、Bi₂Te₃、CNT@Bi₂Te₃及最优组分比WPU-CNT@Bi₂Te₃气凝胶(CNT@Bi₂Te₃质量分数10%,下同)等样品的物相结构,如图1所示。结

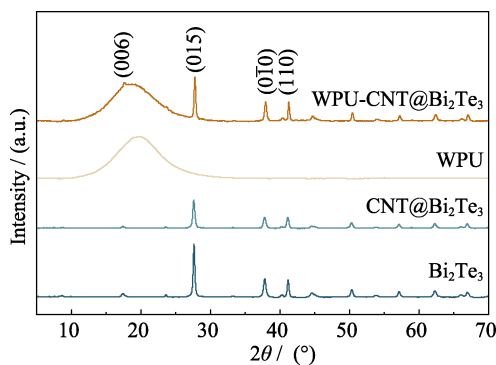


图 1 WPU、 Bi_2Te_3 、 $\text{CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 及 $\text{WPU-CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of WPU, Bi_2Te_3 , $\text{CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ and $\text{WPU-CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$

果表明,复合气凝胶中包含了所有组分的特征峰,且 Bi_2Te_3 为标准单晶结构(PDF#89-2009),这证实本研究成功构建了 $\text{CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 复合体系。

进一步,通过 SEM、TEM 与 EDS 表征分析 $\text{WPU-CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 气凝胶的形貌与成分。SEM 形貌表征结果显示,经冷冻干燥所制备的复合材料体系内部形成了致密的三维多孔结构,呈现出典型的气凝胶形貌特征(图 2(a))。其中, WPU 与 HEC 分别作为基底材料与交联剂,和均匀分散的 $\text{CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 形成了紧密结合的界面形态,从而构建了良好的连续导电网络结构(图 2(b))。同时,图 2(c)的 TEM 表征结果显示,复合体系中 Bi_2Te_3 为具有完整晶格结构的单层纳米片形貌,且其与 CNT 形成了良好的相

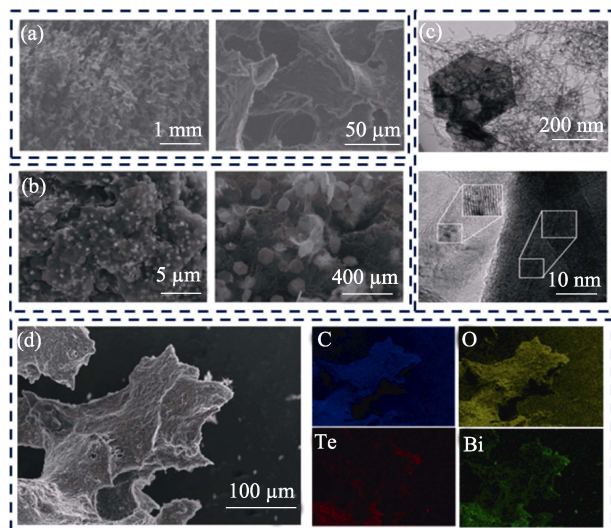


图 2 $\text{WPU-CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 气凝胶的微观形貌结构及元素分布

Fig. 2 Microscopic morphology, structure and elemental distribution of the $\text{WPU-CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ aerogel

(a, b) SEM images of the microscopic porous morphology of the aerogel; (c) TEM images of the crystal structure of $\text{CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ in the hybrid; (d) Elemental distribution mappings of C, O, Te and Bi in the aerogel

互交织的网络结构,以及连续的相互融合的界面结合状态,这与 SEM 分析结果一致。该结构有利于构建高效的载流子传输通道,进而提升复合材料体系的导电性与热电性能。此外,图 2(d)的 EDS 元素分布结果显示, C、O、Te 及 Bi 等元素均匀分布在体系内部的多孔壁基底中。结合上述 TEM 所呈现的连续界面形态,这表明 Bi_2Te_3 纳米片均匀生长于 CNT 表面,相较于直接混合,其可形成连续密实的接触界面结构,有利于热致载流子与电子输运及应力应变耗散传递,为 $\text{WPU-CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 气凝胶传感器实现稳定的导电性与热电性提供了结构基础。

2.2 气凝胶传感器的压力响应性能

$\text{WPU-CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 气凝胶基柔性触觉传感器的压力响应机制,主要是基于 CNT 多孔结构的压阻效应原理,而气凝胶的机械性能则显著影响其传感性能。当气凝胶在外力作用下发生压缩形变时,其内部多孔结构的接触面积增大,导电通路随之增加,从而导致器件的电阻减小。而在回弹恢复过程中器件的电阻则变大,也就是在压缩-恢复循环过程中,气凝胶内部导电通路的动态重构过程会直接影响器件压阻信号的变化^[17]。如图 S3 所示, $\text{WPU-CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 气凝胶表现出良好的压缩回弹性(达 60%)、压缩强度(9.4 kPa)及压缩稳定性,这有利于实现柔性传感器对压力变化的高性能响应。

基于此,测试了 $\text{WPU-CNT}@\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 气凝胶柔性传感器的压力响应性能,如图 3(a)所示。结果表明,传感器的电阻变化率($\Delta R/R_0$)随外部压力的增加而增大,且对不同压力均表现出良好的响应性能。对压力与电阻变化率进行线性拟合可以发现(图 3(b)),器件对压力的响应灵敏度可分为两个区间。在 0~3 N 范围内,气凝胶三维多孔结构初始状态易发生形变,导致其内部导电网络接触面积随压力增大而快速增加,传感器的本征电阻则随之显著降低,此时灵敏度系数(GF)达到 $-19.90\% \cdot \text{N}^{-1}$ (即 -1.28 kPa^{-1}),相比纯 CNT 气凝胶(GF 为 $10.86\% \cdot \text{N}^{-1}$)的响应灵敏度更高。进一步地,当压力在 3~7.5 N 范围内逐渐增大时,气凝胶内部多孔结构在大的压缩形变下接触面积变化逐渐趋缓,使得器件电阻变化率也随之减缓,此阶段 GF 为 $-4.47\% \cdot \text{N}^{-1}$ 。另外,为验证此气凝胶内部导电网络的稳定性,测试了所构建柔性传感器在不同压力(0~4 N)下的 $I-V$ 特性曲线。如图 3(c)所示,响应曲线均呈现出良好的线性特征,说明在固定外力作用下其电阻保持恒定,这为器件的压力响应稳定性提供了重要保障^[18]。

此外, 瞬态压力测试表明, 此气凝胶柔性传感器的压阻响应时间为 0.14 s, 恢复时间为 0.18 s (图 4(a)). 接着, 为验证气凝胶传感器在动态压力下的响应稳定性, 对其进行了连续压缩应变测试、逐步压缩-恢复梯度测试以及不同压缩速率测试, 结果如图 4(b~d)所示。分析表明, 该传感器对连续变化的不同压缩应变率均具有优异的响应区分能力 (图 4(b)). 逐步压缩-恢复测试结果显示, 器件电阻变化率随着压力的连续变化呈现出良好的阶梯状响应特征 (图 4(c)). 这主要是由于气凝胶传感器具有良好压缩力学性能, 其内部导电网络在此过程中能够无迟滞地恢复至初始状态, 表现出优异的

感知信号输出稳定性^[18]。同时, 该器件的电阻变化率在不同的压缩速率下基本保持一致 (图 4(d)), 这表明其压力响应特性不受压缩速率变化的影响。上述结果充分表明, 基于 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶的柔性触觉传感器在动态压力检测中具有优异的响应性能。

2.3 气凝胶传感器的温度响应性能

WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶基柔性触觉传感器的温度响应机制, 主要是基于其敏感材料的热电塞贝克效应, 此效应的物理机制核心在于温度差所引起的载流子能量分布变化^[19-22]。本研究中文传感器的感知原理如图 5(a)所示, 当器件两端存在温度差时,

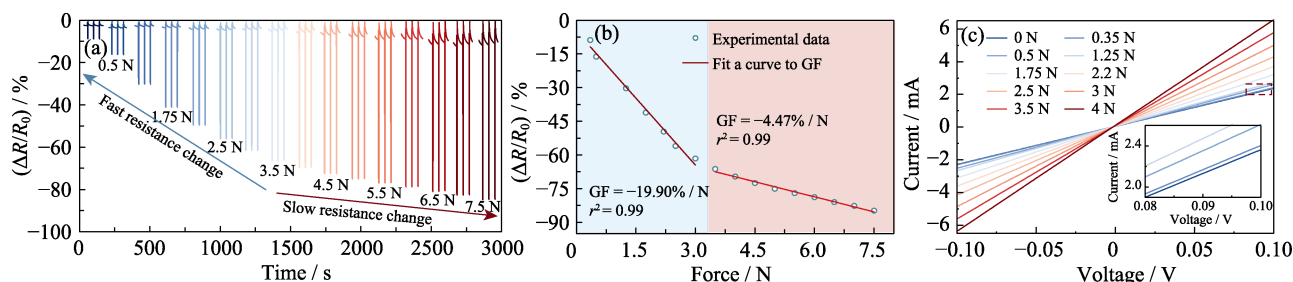


图3 基于 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶的柔性触觉传感器的静态压力响应性能

Fig. 3 Static pressure response performance of the WPU-CNT@Bi₂Te₃ aerogel derived flexible tactile sensor (a) Resistance changing rates of the flexible tactile sensor under different pressures; (b) Corresponding response sensitivity of the flexible sensor; (c) I - V response curves of the flexible device under different pressures. Colorful figures are available on website

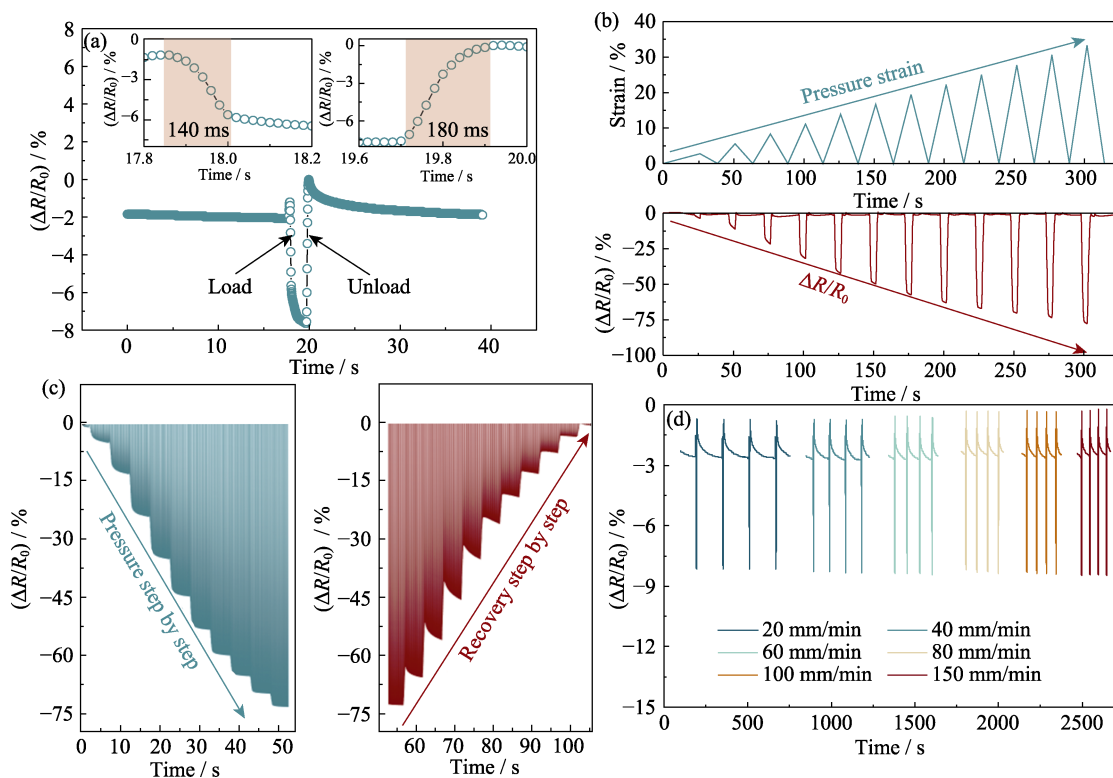


图4 基于 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶的柔性触觉传感器的动态压力响应性能

Fig. 4 Dynamic pressure response performance of the WPU-CNT@Bi₂Te₃ aerogel derived flexible tactile sensor (a) Response and recovery time; (b) Relationship between strain and resistance changing rate; (c) Resistance changing rates under the stepwise compression-recovery gradient test; (d) Influence of compression rate on the resistance variation. Colorful figures are available on website

其敏感材料内部将产生载流子的热扩散行为,进而在器件两端分别聚集不同类型载流子并形成内建电场,外接应用元器件时则会输出热电电压。基于此原理,测试了该气凝胶传感器在不同温度差梯度下的热电电压输出值(ΔU)。如图 5(b)所示,随着传感器两端温差逐渐增大,其气凝胶敏感材料内部载流子的热扩散行为显著增强,致使器件输出电压亦呈现出稳定的线性增长趋势,经线性拟合得到器件的最大塞贝克系数为 $12.8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ (图 5(c)),即温度响应灵敏度为 1.2 K^{-1} ,相比纯 CNT 气凝胶($5.64 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$)显著增大,说明该器件具有更高的温度变化感知能力,即更优的温度响应灵敏度。进一步地,为验证此传感器的温度动态响应性能,测试其在连续升温-降温过程中的热电电压输出特性,结果如图 5(d)所示,器件对不同温差均表现出良好的响应区分度,也说明了其在动态温度变化条件下具有良好的响应稳定性。

值得注意的是,此气凝胶传感器对正负温差的动态连续变化也同样表现出良好的区分性响应特性。在本研究中,通过陶瓷加热片连续交替施加正负温度梯度来对器件动态区分性响应性能进行测试,结果如图 6(a)所示,此传感器对连续不同的正负温差均展现出良好的区分性动态实时响应能力,这可

以显著拓展其在冷热交替应用场景中的适用性。为探究此柔性传感器对微小温差的精细辨识能力,分别用温度为 298 和 297.6 K 的食指和中指,动态触摸处于室温状态下的器件表面(297.2 K),如图 6(b)所示,结果表明器件能实现对动态微小温差(0.4 K)的有效区分性响应($2 \mu\text{V}$ 输出差值),证明其温度响应灵敏度优异。此外,通过瞬态温差测试传感器对正负温差的响应速度,结果如图 6(c)所示,其对正温差的响应时间为 0.28 s,负温差的响应时间为 0.42 s。另外,图 6(d)所示的循环稳定性测试结果表明,此气凝胶传感器在经过 1300 次热循环后仍能保持稳定的输出信号,这证明了其温度感知长期使用可靠性。

2.4 传感器压力-温度无干扰响应性能

进一步地,评估 WPU-CNT@ Bi_2Te_3 气凝胶基柔性传感器对压力与温度响应的相互独立性。首先,通过测试在相同的温差、不同的压缩形变条件下传感器的热电电压输出值,来评估压力变化对其温度响应性能的影响,结果如图 7(a)所示。结果表明,在相同的温差条件($\Delta T=6$ 、10.5、16、20.5、24.5、30、33.5 和 40 K)下,逐步在器件上施加压力不会改变其热电电压输出值,这证实了该传感器温度响应性能并不受压力形变干扰。

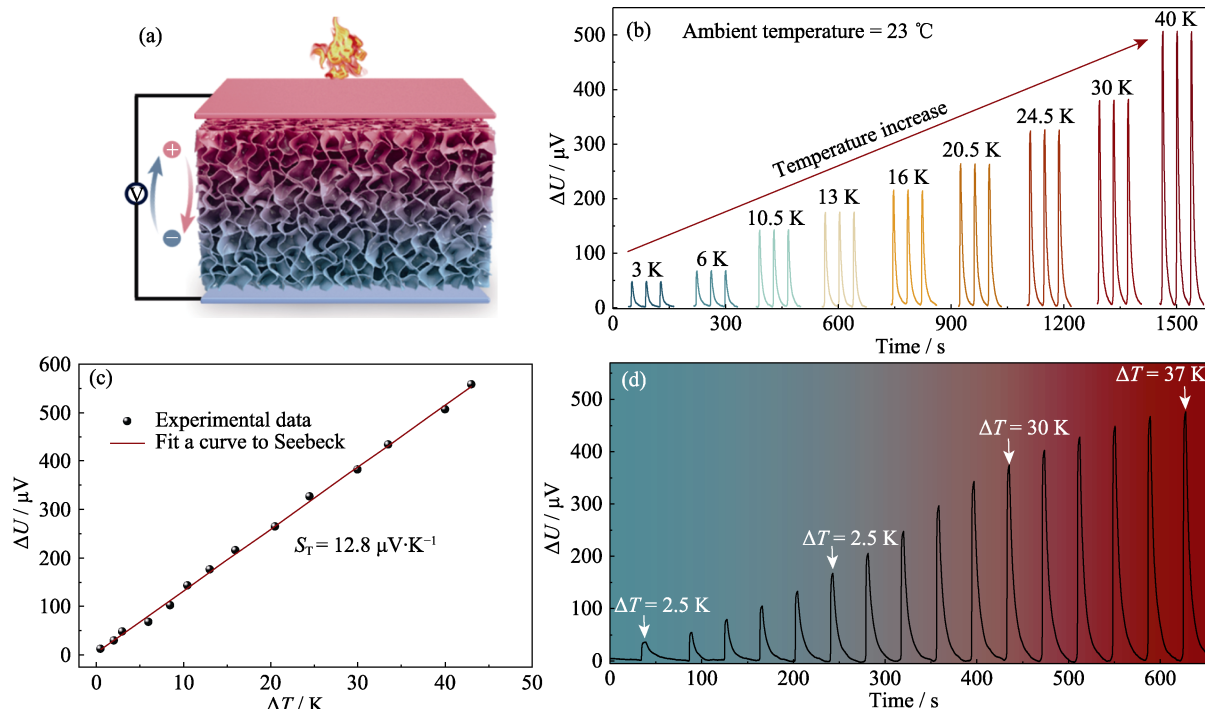


图 5 基于 WPU-CNT@ Bi_2Te_3 气凝胶的柔性触觉传感器的温度响应原理及基本性能

Fig. 5 Schematic diagram and basic response performance of the WPU-CNT@ Bi_2Te_3 aerogel derived flexible tactile sensor for temperature variations

- (a) Schematic diagram of the temperature-response output; (b) Thermoelectric output voltages under different temperature differences; (c) Seebeck coefficient fitting result; (d) Thermoelectric output voltages during the dynamic process of continuous heating and cooling

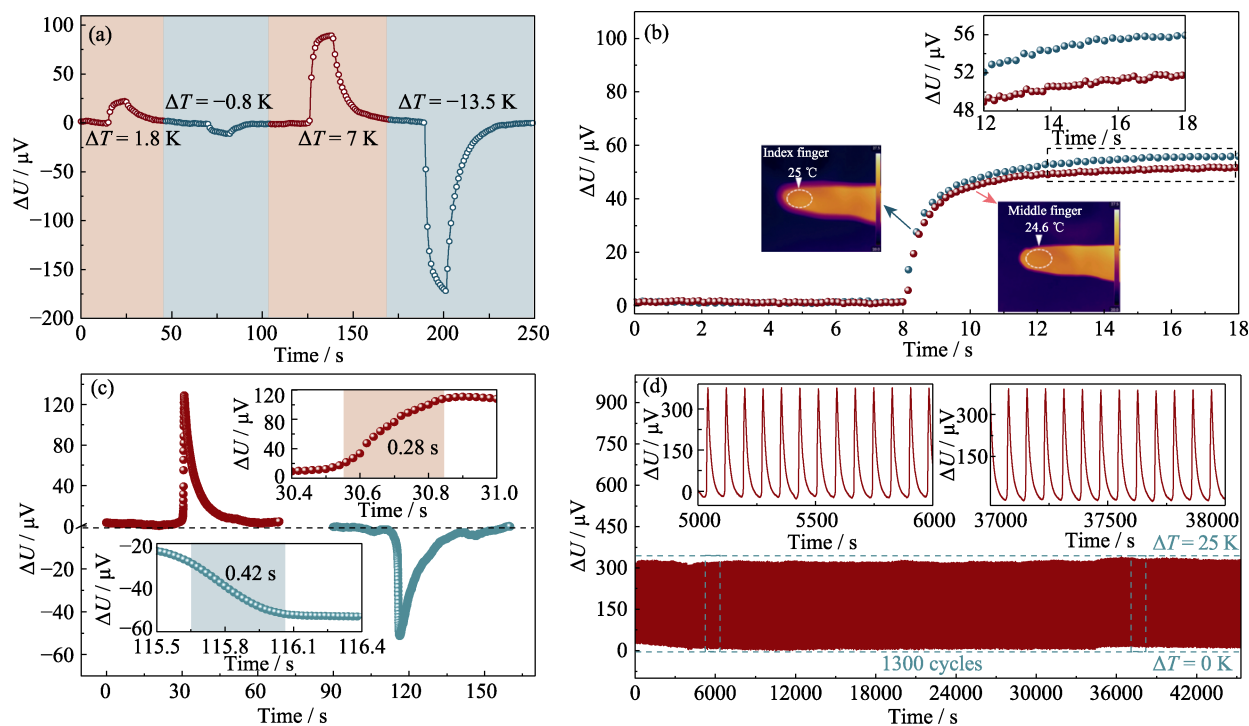


图6 基于WPU-CNT@Bi₂Te₃气凝胶的柔性触觉传感器的温度动态区分性响应及稳定性能

Fig. 6 Dynamic temperature discriminatory response and stability of the WPU-CNT@Bi₂Te₃ aerogel derived flexible tactile sensor

(a) Dynamic discriminatory response behavior and (b) response time to positive and negative temperature differences; (c) Response results to the tiny temperature difference between the sensor and the fingers; (d) Response stability of the sensor under 1300 thermal cycles.

Colorful figures are available on website

同样地, 通过测试在相同压缩形变、不同温差条件下传感器的两端电阻, 来评估温度变化对其压力响应性能的影响, 结果如图 7(b, c)所示。结果表明, 传感器在固定压力 3 N、不同温差($\Delta T=5$ 、10、15、20、25 K)条件下的 I - V 特性曲线呈现出良好的线性关系, 且曲线斜率保持一致, 这表明该器件的本征电阻不受温度变化的影响(图 7(b))。如图 7(c)所示, 在不同压力条件下, 逐步增大传感器两端的温差($\Delta T=0$ 、5、10、15、20、25、30、35、40 K), 不会改变其两端电阻, 这证明该器件压力响应性能不受温度变化的影响。

综上所述, 本研究制备的 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶柔性触觉传感器对温度与压力变化的响应行为表现出良好的相互独立性, 这为双模态信号的实时协同且相互无干扰响应提供了可靠保障。其相互无干扰响应特性则主要利用 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶单一结构来实现不同的双模传感机制。在温度响应方面, 气凝胶内部载流子受温差驱动形成温度梯度迁移, 从而产生热电电压输出。该电压主要取决于气凝胶两侧载流子沿温度梯度的能量分布差, 由于压力刺激不会影响载流子的能量状态, 温差响应不受外部压力场的干扰。在压力响应方面, 外部压力引起气凝胶压缩形变, 促使其内部接触位点增多,

导致器件两端电阻降低, 而外部温度变化不会影响该导电网络的结构完整性, 故压力响应不受外部温度场的干扰^[23-25]。

2.5 气凝胶传感器的应用

为验证 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶柔性触觉传感器的实际应用性能, 将其集成于机械手之上, 来评估其对物体软硬程度及表面温度的识别能力^[23-24]。

软硬度是物体重要特征之一, 可通过压阻效应来量化表征物体软硬程度。具体地, 选取五种硬度不同的物体作为测试对象, 控制集成该柔性传感器的机械手以相同速度下压并接触物体, 同时记录器件实时电阻变化情况, 如图 8(a)所示。结果显示, 当机械手分别在硬质泡沫、软质泡沫、纸板、木板及陶瓷上施加相同下压深度时, 由于物体之间硬度的差异, 反馈给传感器不同压力, 进而影响其电阻变化。其中, 软质泡沫的硬度最小, 机械手触摸时产生的电阻变化最小; 而陶瓷的硬度最大, 触摸产生的电阻变化则最大。进一步地, 建立了物体硬度和电阻变化值之间的定量关系, 结果如图 8(b)所示, 两者呈现出良好的线性关系(线性度 r^2 达 99%), 这说明可根据器件电阻变化响应值来判断未知物体的硬度。

同时, 基于热电效应, 柔性触觉传感器可将外

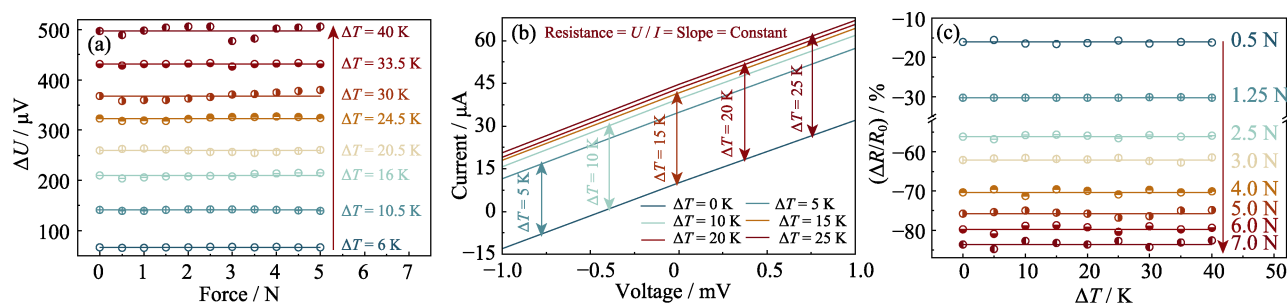


图 7 柔性触觉传感器的压力与温度响应互不干扰特性

Fig. 7 Non-interference characteristics of the flexible sensor regarding to the pressure and temperature response behaviors
(a) Influence of compression deformation on the temperature response behavior; (b) I - V curves under the same pressure (3 N) with different temperature differences; (c) Influence of temperature difference on the pressure response behavior. Colorful figures are available on website

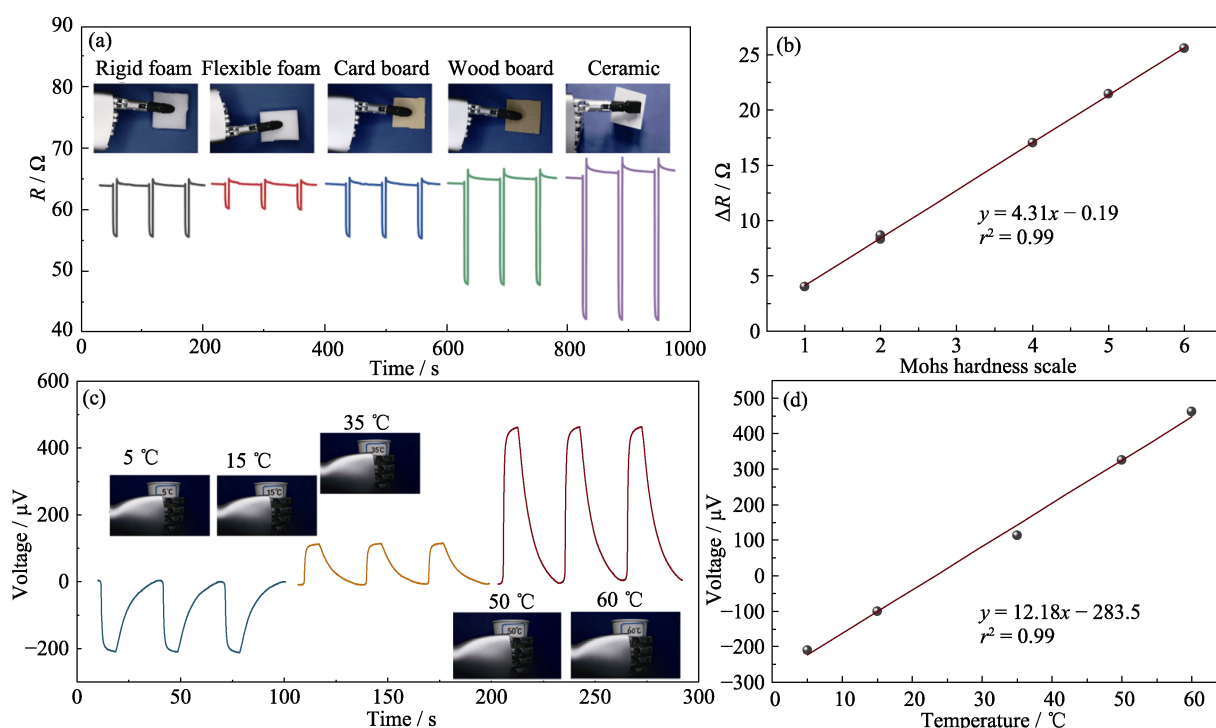


图 8 集成柔性触觉传感器的机械手用于物体性质感知

Fig. 8 Practical performance of a robotic hand integrated with flexible sensor applied to recognize the properties of objects
(a) Piezoresistive outputs for objects with different hardness and (b) corresponding linear relationship of hardnesses and outputs;
(c) Thermoelectric voltages of water cups with different temperatures and (d) corresponding linear relationship of temperatures and outputs

界不同温差转换为相应的热电电压输出信号,从而赋予机械手温度感知能力。在应用过程中,控制机械手(室温)分别抓取盛有温度为 5、15、35、50 及 60 °C 水的杯子,待杯温和水温一致后进行测试,并实时记录热电输出电压变化,如图 8(c)所示。结果显示,当机械手抓取盛有温度为 5、15 °C 水的杯子时,如前所述,由于为负温差,其热电电压输出值为负值;当抓取盛有温度为 35、50 及 60 °C 水的杯子时,其输出值因正温差而均为正值,同时更大的温差也导致了更大的热电电压输出值。当硬度识别相同时,物体温度和热电电压输出值之间也呈现出良好的线性关系(图 8(d),线性度 r^2 同样达 99%),

这说明热电电压极性(正/负)与幅值可直接反映物体温度。

综上,本工作基于 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶所构建的柔性触觉传感器,相比于目前所报道的温度、压力多模态柔性传感器相关研究工作,具有良好的温度、压力响应灵敏度及低耦合干扰特性等性能(表 S1),展现出良好的应用前景。

3 结论

本研究研制了基于 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶的柔性触觉传感器,其压力响应灵敏度最高 GF 为

-1.28 kPa^{-1} , 响应时间为 0.14 s, 恢复时间为 0.18 s; 其热电塞贝克系数为 $12.8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 温度响应灵敏度为 1.2 K^{-1} , 最小感知温差为 0.4 K, 且经 1300 次热循环后仍能保持稳定响应。同时, 该柔性器件具有压力与温度响应行为互不干扰的特性, 这主要源于其功能敏感材料响应机制的独立性, 即压阻效应依赖导电网络形变, 而热电效应仅与载流子热扩散行为相关。将此柔性触觉传感器集成于机械手, 通过压力-电阻响应性能可感知物体软硬度, 利用热电性能基于输出极性(正/负)与幅值可感知温度, 展现出良好的应用前景。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250286> 查看。

参考文献:

- [1] QU X C, LIU Z, TAN P C, *et al.* Artificial tactile perception smart finger for material identification based on triboelectric sensing. *Sci. Adv.*, 2022, **8**(31): eabq2521.
- [2] JUNG Y H, PARK B, KIM J U, *et al.* Bioinspired electronics for artificial sensory systems. *Adv. Mater.*, 2019, **31**(34): 1803637.
- [3] PANG K, SONG X, XU Z, *et al.* Hydroplastic foaming of graphene aerogels and artificially intelligent tactile sensors. *Sci. Adv.*, 2020, **6**(46): eabd4045.
- [4] WANG C, QU X C, ZHENG Q, *et al.* Stretchable, self-healing, and skin-mounted active sensor for multipoint muscle function assessment. *ACS Nano*, 2021, **15**(6): 10130.
- [5] YANG J H, SHI R L, LOU Z, *et al.* Flexible smart noncontact control systems with ultrasensitive humidity sensors. *Small*, 2019, **15**(38): 1902801.
- [6] LEE J H, KIM E, ZHANG H, *et al.* Rational design of all resistive multifunctional sensors with stimulus discriminability. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**(1): 2107570.
- [7] YIN Y M, WANG Y L, LI H Y, *et al.* A flexible dual parameter sensor with hierarchical porous structure for fully decoupled pressure-temperature sensing. *Chem. Eng. J.*, 2022, **430**: 133158.
- [8] JUNG D, KIM Y, LEE H, *et al.* Metal-like stretchable nanocomposite using locally-bundled nanowires for skin-mountable devices. *Adv. Mater.*, 2023, **35**(44): 2303458.
- [9] PENG X, DONG K, YE C Y, *et al.* A breathable, biodegradable, antibacterial, and self-powered electronic skin based on all-nanofiber triboelectric nanogenerators. *Sci. Adv.*, 2020, **6**(26): eaba9624.
- [10] MCKEMY D D, NEUHAUSSER W M, JULIUS D. Identification of a cold receptor reveals a general role for TRP channels in thermosensation. *Nature*, 2002, **416**(6876): 52.
- [11] WANG S, WANG X Y, WANG Q, *et al.* Flexible optoelectronic multimodal proximity/pressure/temperature sensors with low signal interference. *Adv. Mater.*, 2023, **35**(49): 2304701.
- [12] KIM J, SHIM H J, YANG J, *et al.* Ultrathin quantum dot display integrated with wearable electronics. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(38): 1700217.
- [13] MAHATO K, SAHA T, DING S C, *et al.* Hybrid multimodal wearable sensors for comprehensive health monitoring. *Nat. Electron.*, 2024, **7**: 2520.
- [14] HENG W Z, SOLOMON S, GAO W. Flexible electronics and devices as human-machine interfaces for medical robotics. *Adv. Mater.*, 2022, **34**(16): 2107902.
- [15] LI G Z, LIU S Q, WANG L Q, *et al.* Skin-inspired quadruple tactile sensors integrated on a robot hand enable object recognition. *Sci. Rob.*, 2020, **5**(49): eabc8134.
- [16] QIU Y, WANG Z Q, ZHU P C, *et al.* A multisensory-feedback tactile glove with dense coverage of sensing arrays for object recognition. *Chem. Eng. J.*, 2023, **455**: 140890.
- [17] 吕晓洲, 卢文科. 用于电子皮肤的界面应力传感器的研究. *电子学报*, 2013, **41**(2): 340.
- [18] XU Y C, PAZ D E, PAUL A, *et al.* In-ear integrated sensor array for the continuous monitoring of brain activity and of lactate in sweat. *Nat. Biomed. Eng.*, 2023, **7**(10): 1307.
- [19] PARK J, KIM M, LEE Y, *et al.* Fingertip skin-inspired microstructured ferroelectric skins discriminate static/dynamic pressure and temperature stimuli. *Sci. Adv.*, 2015, **1**(9): e1500661.
- [20] LIU W B, DUO Y N, LIU J Q, *et al.* Touchless interactive teaching of soft robots through flexible bimodal sensory interfaces. *Nat. Commun.*, 2022, **13**: 5030.
- [21] WEI X L, WANG B C, WU Z Y, *et al.* An open-environment tactile, sensing system: toward simple and efficient material identification. *Adv. Mater.*, 2022, **34**(29): 2203073.
- [22] 曹晓鹏, 贾文博, 陆晓伟, 等. 基于碲化铋纳米线的长波红外光热电探测器. *半导体技术*, 2023, **48**(12): 1084.
- [23] VEERAPANDIAN S, LUO J C, KWAK M, *et al.* Two-terminal deformable induction array sensor capable of recognizing non-contact dynamic motions of various objects. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**(31): 2305776.
- [24] ZHANG F, ZANG Y, HUANG D, *et al.* Flexible and self-powered temperature-pressure dual-parameter sensors using microstructure-frame-supported organic thermoelectric materials. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 8356.
- [25] HAN X K, LU T Y, HUANG Y Y, *et al.* Supramolecular-reinforced hard-phase ionogels with exceptional mechanical robustness and damage tolerance. *Adv. Mater.*, 2025, **37**(41): e10713.

补充材料

聚氨酯-碳纳米管@碲化铋复合气凝胶的制备及传感性能

曹颖^{1,2}, 彭露¹, 夏双^{1,2}, 白菊¹, 张珽^{1,2}, 李铁^{1,2}

(1. 中国科学院 苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123; 2. 中国科学技术大学 纳米科学技术学院, 苏州 215100)

S1 气凝胶组成成分的优化

为优化 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶的组成成分, 分别制备了 CNT@Bi₂Te₃ 质量分数为 5%、10%、15%、20%及 25%的样品, 并测试与分析了其塞贝克系数与电阻率, 结果如图 S2 所示。结果表明, 随着 CNT@Bi₂Te₃ 的质量分数增大, 复合体系的塞贝克系数呈现先增大后减小的变化趋势, 其中质量分数为 10%的样品具有最优的热电性能, 其塞贝克系数达到 12.8 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。塞贝克效应的物理机制在于温度差所引起的载流子能量分布的变化, 当体系产生热致载流子能力较弱时, 其能量分布不明显, 即产生的热电势会较小。但当热致载流子浓度过高时, 单位体积内的自由电子或空穴数量增多, 它们之间相互作用和散射效应也会增强, 这反而会导致载流子在温度梯度下迁移率降低, 载流子能量分布的变化减小, 即塞贝克系数降低。因此, 当 CNT@Bi₂Te₃ 的质量分数为 5%时, 虽然复合体系具有最优的电导率, 但 Bi₂Te₃ 含量较少, 造成其产生热致载流子的能力最弱, 导致热电势也最小。当质量分数为 10%时, 体系热致载流子产生能力有所提升, 能量分布得到优化, 其塞贝克系数也相应增大。但进一步增加质量分数时, 复合体系因产生过高的载流子浓度, 热电势反而会减弱。与此同时, 复合样品的电阻率随质量分数的增加呈现单调递减趋势。鉴于柔性触觉传感器的力学感知性能主要依赖于压阻效应, 而电阻率增大将会显著增强此效应, 因此综合考虑, 确定质量分数为 10%的 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶样品(热导率为 0.06 $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$)为后续构建柔性触觉传感器的敏感材料。

S2 气凝胶的压缩力学性能

本工作制备的 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶的压

缩力学性能如图 S3 所示, 表现出良好的压缩回弹性(图 S3(a)), 最大压缩应变可达 60%、压缩强度为 9.4 kPa(图 S3(b)), 且同时具有良好的压缩动态(图 S3(c))和循环稳定性(图 S3(d)), 这有利于实现柔性传感器对压力变化的高稳定性响应性能。

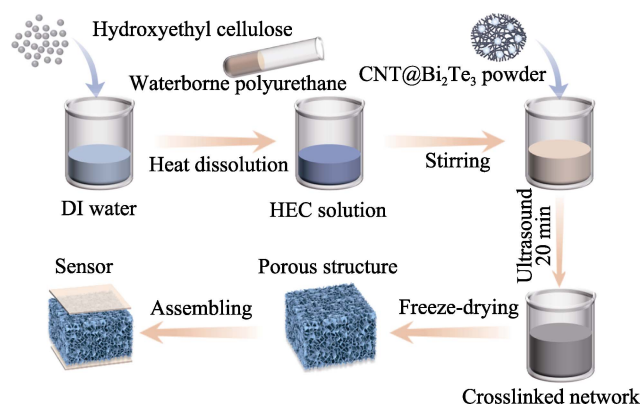


图 S1 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶材料的制备工艺流程图
Fig. S1 Preparation process flow chart of the WPU-CNT@Bi₂Te₃ aerogel

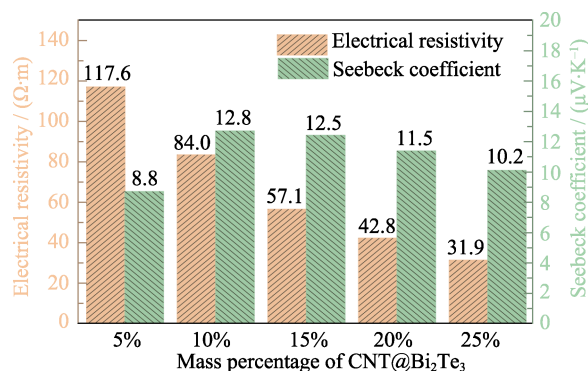


图 S2 不同 CNT@Bi₂Te₃ 质量分数气凝胶的电阻率与塞贝克系数

Fig. S2 Electrical resistivities and Seebeck coefficients of aerogels with different mass percentages of CNT@Bi₂Te₃

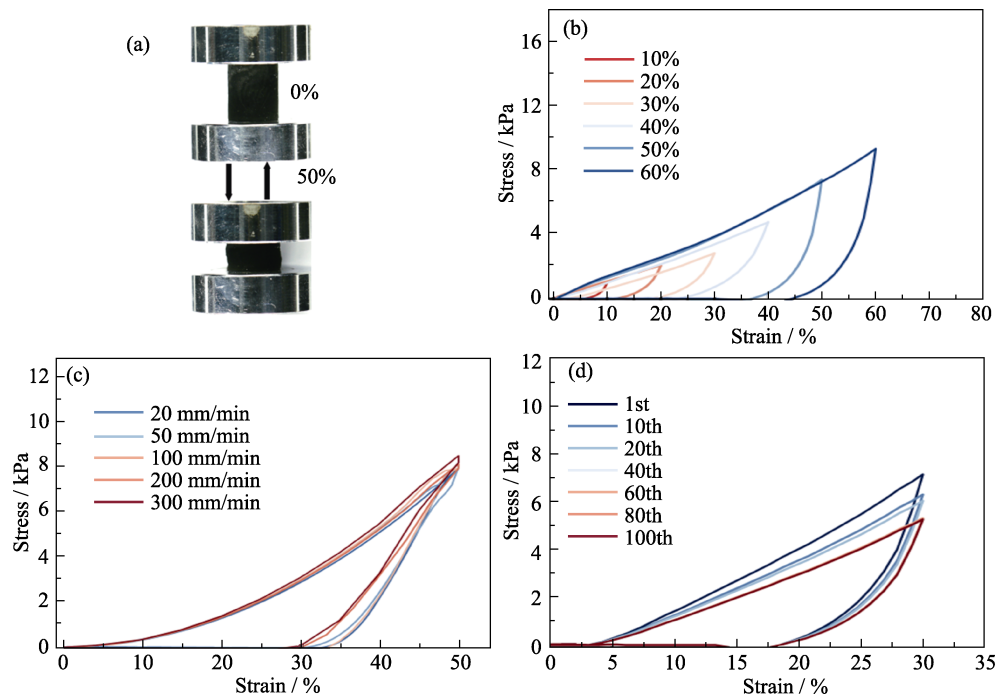


图 S3 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶的压缩力学性能

Fig. S3 Compression performance of WPU-CNT@Bi₂Te₃ aerogel

(a) Optical image of practical recovering status under a strain of 50%; Stress-strain behaviors under (b) various compression strains of 10%–60% and (c) different compression speeds of 20–300 mm/min; (d) Cyclic test under a strain of 30%

表 S1 基于 WPU-CNT@Bi₂Te₃ 气凝胶柔性触觉传感器与文献报道传感器性能对比

Table S1 Comparison of performance between WPU-CNT@Bi₂Te₃ aerogel-based flexible tactile sensor and relevant studies

Sensitive material system	Sensor device structure	Multifunctional parameters	Sensing mechanism	Decoupling capability	Integration difficulty/Cost	Pressure sensitivity	Temperature sensitivity	Ref.
WPU-CNT@Bi ₂ Te ₃	Aerogel monolith	Temperature, pressure	Thermoelectric piezoresistive	✓	✓ General	−19.9%/N (1.28 kPa ^{−1})	12.8 μV/K (1.2 K ^{−1})	This work
Ag nanoparticle/PDMS	Aerogel monolith	Temperature, pressure	Thermoelectric	×	×	\	0.0017 K ^{−1}	[15]
MWCNTs	Conventional membrane	Temperature, pressure	Thermoelectric piezoresistive	✓	×	0.74 kPa ^{−1}	0.95 K ^{−1}	[16]
PEDOT: PSS	Aerogel monolith	Temperature, pressure	Thermoelectric piezoresistive	✓	×	28.9 kPa ^{−1}	<0.1 K ^{−1}	[20]
PTFE	Conventional membrane	Pressure	Triboelectric	×	✓ General	\	\	[24]
PEDOT:PSS/CNT	Conventional membrane	Static pressure, dynamic pressure	Triboelectric piezoresistive	×	×	291699.6 kPa ^{−1}	\	[25]
Liquid metal	Conventional membrane	Static pressure, dynamic pressure	Triboelectric	×	×	\	\	[S1]
GO-PDMS/PTFE	Conventional monolith	Temperature, pressure	Triboelectric piezoresistive	✓	×	15.22 kPa ^{−1}	1 K ^{−1}	[S2]
Ag nanowires	Conventional membrane	Temperature, pressure	Thermal conductivity piezoresistive	×	×	\	0.05 K ^{−1}	[S3]
PDMS/liquid metal/NdFeB	Conventional monolith	Non-contact pressure	Magnetoelastic piezoresistive	✓	×	0.27 kPa ^{−1}	\	[S4]
PDMS/ionic liquid	Conventional membrane	Non-contact pressure	Piezoresistive capacitance	✓	×	0.93 kPa ^{−1}	\	[S5]

✓: easy; ×: difficult; PDMS: polydimethylsiloxane; MWCNTs: multi-walled carbon nanotubes; PEDOT:PSS: poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate); PTFE: polytetrafluoroethylene; GO: graphene oxides

参考文献:

- [S1] WEI X, LI H, YUE W J, *et al.* A high-accuracy, real-time, intelligent material perception system with a machine-learning-motivated pressure-sensitive electronic skin. *Matter*, 2022, **5(5)**: 1481.
- [S2] WANG Y, WU H T, XU L, *et al.* Hierarchically patterned self-powered sensors for multifunctional tactile sensing. *Sci. Adv.*, 2020, **6(34)**: eabb9083.
- [S3] ROH Y, KIM M, WON S M, *et al.* Vital signal sensing and manipulation of a microscale organ with a multifunctional soft gripper. *Sci. Rob.*, 2021, **6(59)**: eabi6774.
- [S4] LIU W B, DUO Y, CHEN X Y, *et al.* An intelligent robotic system capable of sensing and describing objects based on bimodal, self-powered flexible sensors. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33(41)**: 2306368.
- [S5] WANG H L, CHEN T Y, ZHANG B J, *et al.* A dual-responsive artificial skin for tactile and touchless interfaces. *Small*, 2023, **19(21)**: 2206830.