

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2020.023

石墨烯/环氧树脂纳米复合材料温度传感器的热-电阻效应

肖藤¹, 刘聪¹, 刘奕贤¹, 吴良科², 宁慧铭², 阿拉木斯¹

(1.西南科技大学制造科学与工程学院,四川绵阳621010;2.重庆大学航空航天学院,重庆400044)

摘要:随着对温度传感器性能要求的不断提高,研制一种新型高性能温度传感器具有重要的意义。以石墨烯(graphene)为填料,环氧树脂(EP)为基体,通过超声及行星搅拌共混法制备了不同含量的石墨烯/环氧树脂纳米复合材料薄片,并在其两端加上电极制成温度传感器试件。同时,在温度范围30~100℃内研究了不同石墨烯含量对该纳米复合材料热-电阻效应的影响,并进一步分析了其影响机理。结果表明,温度传感器在测试温度升高时表现出负温度系数(NTC)效应,并且电阻以近似线性的趋势减小。另外,温度传感器中石墨烯的含量越高,电阻减小的幅度越小。同一传感器试件经过3次循环热处理之后,其热-电阻关系趋于稳定。

关键词:石墨烯;环氧树脂;石墨烯/环氧树脂纳米复合材料;温度传感器;负温度系数效应

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2021)10-038-08

Temperature-resistance property of graphene/epoxy nanocomposite temperature sensor

XIAO Teng¹, LIU Cong¹, LIU Yixian¹, WU Liangke², NING Huiming², Alamusi¹

(1. School of Manufacturing Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, P. R. China; 2. Department of Engineering Mechanics, College of Aerospace Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: With the requirements for better performance of the temperature sensor, developing a new high-performance temperature sensor is of great significance. Using graphene as the nanofiller and epoxy resin as the matrix, various graphene/epoxy nanocomposite sheets with different graphene additions were prepared by ultrasonic and planetary stirring method. Electrodes were attached at both ends of the graphene/epoxy nanocomposite sheet to make the temperature sensor. The effects of graphene additions on the temperature-resistance properties of the nanocomposite sheets were investigated at the temperature range of 30 °C to 100 °C. The results show that the temperature sensor exhibited a negative temperature coefficient (NTC) effect with the increasing temperature, and the resistance decreased in an approximately linear trend. In

收稿日期:2019-11-13 网络出版日期:2020-07-08

基金项目:国家自然科学基金项目(11572268);西南科技大学校级科研项目(18LZX422,14TDZK03);西南科技大学研究生创新基金(18YCX110)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(11572268), School Grade Research Project of Southwest University Science and Technology(18LZX422, 14TDZK03) and Postgraduate Innovation Fund Project by Southwest University of Science and Technology(18YCX110).

作者简介:肖藤(1994—),男,西南科技大学硕士研究生,主要从事纳米复合材料热膨胀特性研究。

通讯作者:阿拉木斯,男,西南科技大学副教授,工学博士,(E-mail)alamuz@126.com。

addition, it is found that the higher the graphene content, the smaller the magnitude of the resistance change. After three thermal cycle treatments, the temperature-resistance relationship of the sensor tended to be stable.

Keywords: graphene; epoxy; graphene/epoxy nanocomposites; temperature sensor; negative temperature coefficient

温度传感器是一种在生活中较为常见的传感器^[1],其应用十分广泛,在生物医学、石油化工、航空航天等领域都有重要作用^[2-4]。但是,传统的温度传感器在精度、稳定性、灵敏度等性能指标上难以满足近年来对于温度传感器不断提高的实际使用要求,这促使了研究者们对高性能新型温度传感器材料的探索。其中,碳粉体聚合物基复合材料以其低密度、低制造成本、多功能和大量潜在应用等优点迅速成为了新型温度传感器材料开发研制的热点^[5-6]。

近年来许多科研人员都开展了对于这类新型温度传感器的研究,特别是一些基于导电复合材料的温度传感器。仇月仙^[7]等制备了炭黑/硫化硅橡胶复合材料,研究发现,制备工艺中炭黑的填充量多少、硫化剂的种类选择、橡胶的黏度高都会直接影响该导电橡胶复合材料的温度敏感性。笔者以往的研究^[8]中以多壁碳纳米管(NWCNT)作为纳米填料,制备了一种基于纳米复合材料的温度传感器。研究发现,NWCNT 含量多少直接影响电阻温度系数(TCR)的大小,其中 5%NWCNT 含量的温度传感器拥有高达 0.021/K 的 TCR 值,并且高于 3%与 1% NWCNT 含量的温度传感器。Wang 等^[9]制备了石墨烯/超高分子量聚乙烯复合材料,并通过实验研究了不同石墨烯含量的复合材料在 25~150 °C 试验温度内的电阻-温度特性,发现当石墨烯含量为 3.8%时,这种以石墨烯为导电填料的复合材料具有最高的正温度系数效应(PTC),即随着温度升高,材料电阻增大。但由于温度传感器应用的广泛性与重要性,这些成果远不能满足日益增长的需求,所以对基于复合材料的新型温度传感器的开发任重道远。

石墨烯因其具有优异的电学、光学和热学等性能^[10]而被视为复合材料的理想填料^[11],常被添加到有机高分子材料^[12]中作为增强体以改善原材料的多种性能^[13-14]。环氧树脂(EP)具有良好的耐久性、热稳定性、耐热性和价格低等优点^[15-16],常常作为复合材料的基体来研究其添加各种填料后各种性能的改善情况。目前,许多研究者都对石墨烯/环氧树脂纳米复合材料开展了研究,但是很少有人将这种复合材料制成温度传感器并研究其热电阻效应。因此,笔者制备了一种基于石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的温度传感器,在给定的温度范围内通过一系列实验研究了传感器在不同石墨烯含量下的热-电阻效应,并对其机理进行了简要分析。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

原料与试剂:石墨烯粉末(半径 5~10 μm ,厚度 2~15 层,纯度 80%),环氧树脂(型号 JH-5511),环氧树脂固化剂(型号 JA-I22),无水乙醇、丙酮(质量分数 $\geq 99.5\%$),硅烷偶联剂(型号 KH-570)。

主要仪器:超声波分散器(型号 FS-1200 N,最大功率 1 200 W,上海生析超声仪器有限公司),行星搅拌机(型号 AR-100,日本新基),高低温交变湿热试验箱(上海毅硕实验仪器厂),扫描电子显微镜(型号 7610F,日本电子株式会社),干燥箱(上海一恒仪器有限公司)。

1.2 石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的制备

采用超声及行星搅拌共混法^[17]制备了石墨烯/环氧树脂纳米复合材料,用其制作温度传感器试件。

将指定质量的石墨烯加入适当体积的无水乙醇溶液用行星搅拌机搅拌 30 min,随后使用超声波搅拌 1 h,得到石墨烯分散液;取定量的环氧树脂使其完全溶解于适量丙酮溶液中;将石墨烯分散液倒入环氧树脂/丙酮溶液中充分混合,超声波搅拌 1 h,行星搅拌 10 min;然后向上述混合液中加入硅烷偶联剂 KH570,置于鼓风干燥箱中 10 h 以充分挥发溶剂;加入固化剂,行星搅拌 3 min,除泡 1 min;最后将混合物倒入硅橡胶模具中,放入干燥箱中进行阶梯固化,即随炉升温至 80 °C 保持 2 h,然后再升温至 120 °C 继续保持 2 h,固化完成后随炉冷却得到石墨烯/环氧树脂纳米复合材料薄片;薄片两端用导电银浆均匀涂抹作为传感器电极获得厚度为 1.5 mm 的传感器试件,图 1 所示为温度传感器试件。

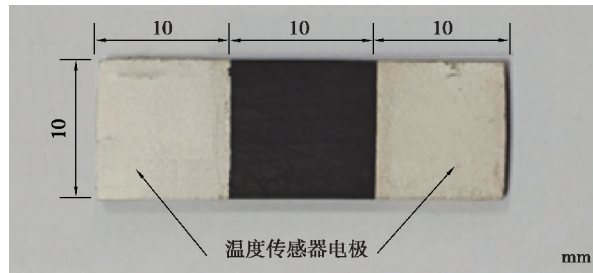


图 1 温度传感器试件

Fig. 1 Temperature sensor

1.3 测试与表征

将待测温度传感器试件以图 2 所示的方式放入温控试验箱并连接电阻测试仪,试验箱以 30 °C 为初始温度,加热升温至 100 °C,升温速率为 1 °C/min。从初始温度起,每 10 °C 作为一个温度测量点。为确保试件内部完全达到待测温度,试验箱达到待测温度时,保持该温度 5 min,然后记录电阻测试仪显示的电阻数据,重复此操作最终得到传感器试件的电阻-温度关系。使用场发射扫描电镜对传感器试件进行断面形貌分析,评价石墨烯在环氧树脂基体中的分散性。

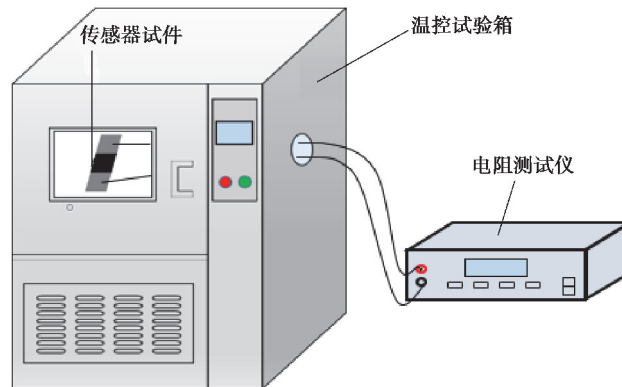


图 2 测试系统简图

Fig. 2 Schematics of the test system

2 实验结果与分析

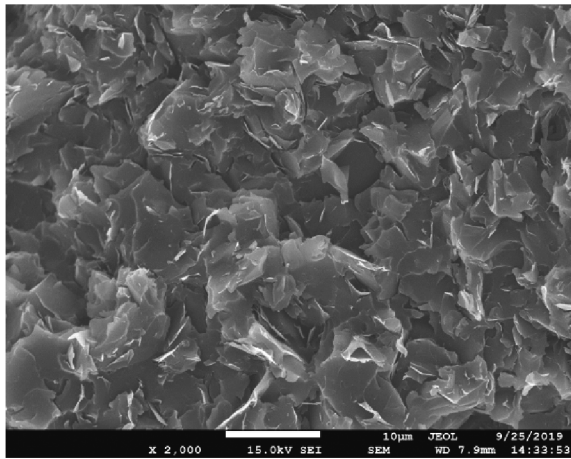
2.1 石墨烯/环氧树脂纳米复合材料微观形貌

图 3 为石墨烯含量 $w(\text{石墨烯})$ 为 3%, 4%, 5% 的纳米复合材料断面的 SEM 照片。可以看到,石墨烯呈片状均匀分散在环氧树脂基体中,团聚较少,石墨烯片相互搭接构成导电通路。

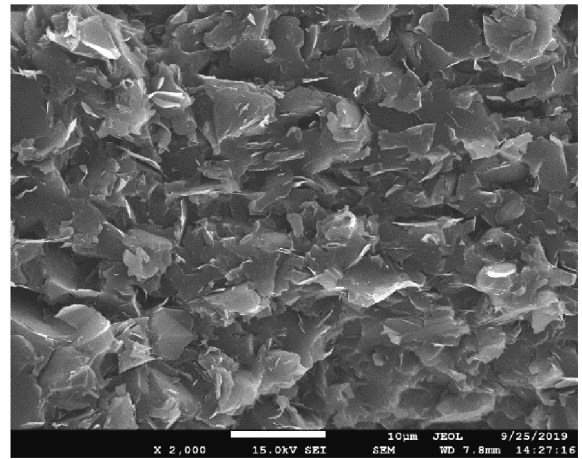
2.2 石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的电阻-温度关系

前期实验表明,石墨烯在环氧树脂基体中的含量超过 3% 才表现出一定的导电性,所以这里制备的温度传感器试件中石墨烯的含量选择为 3%, 4% 以及 5%。通过电阻温度测试便得到温度传感器的电阻-温度关系,图 4 为不同石墨烯含量传感器试件的电阻-温度关系曲线。

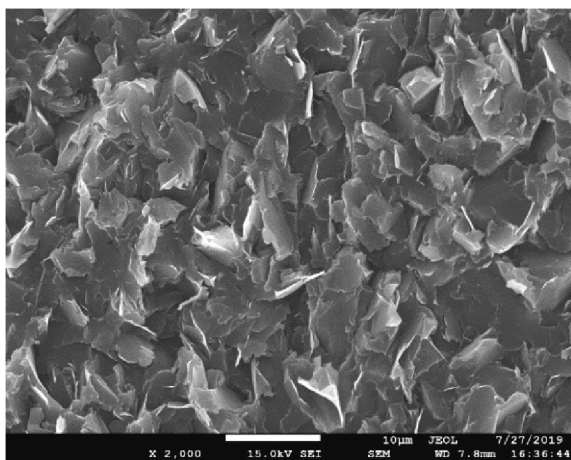
从图中可以看到,对于任意指定温度下的温度传感器试件,石墨烯含量越高,电阻越小。这是因为相较于石墨烯含量较少的试件,增加的石墨烯在环氧树脂基体中相互搭接构成了更多的导电通路,使得导电性变高电阻减小。在 30~100 °C 时,3 种石墨烯含量的温度传感器表现出不同程度的负温度系数 (NTC) 效应,并且随着温度升高电阻呈近似线性减小。温度在 50~140 °C^[18] 时,石墨烯/聚氨酯纳米复合材料也表现出相似的现象。但是,相反的行为,即石墨烯/炭黑/橡胶在 40~90 °C^[19]、石墨烯/环氧树脂在 20~190 °C^[20] 时也有电阻随温度升高而增大的报道。所以认为温度范围、聚合物的性质以及石墨烯的含量都会影响这种电阻随温度的变化趋势。



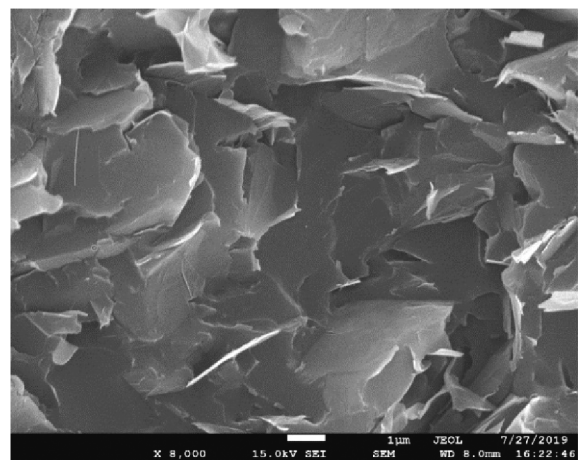
(a) $w(\text{石墨烯})=3\%$ ($\times 2\ 000$)



(b) $w(\text{石墨烯})=4\%$ ($\times 2\ 000$)



(c) $w(\text{石墨烯})=5\%$ ($\times 2\ 000$)



(d) $w(\text{石墨烯})=5\%$ ($\times 8\ 000$)

图 3 石墨烯/环氧树脂纳米复合材料 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of graphene/EP nanocomposites

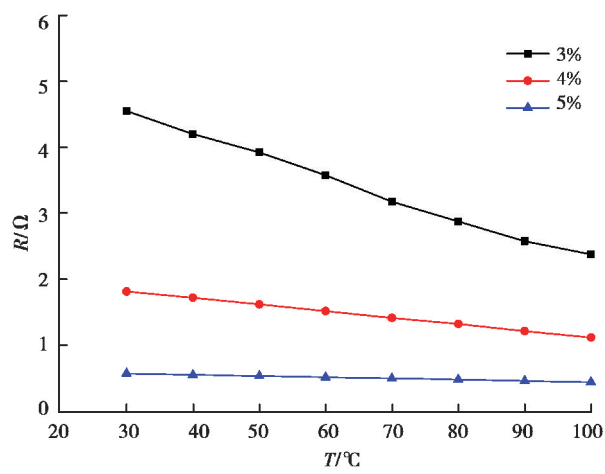


图 4 温度传感器的电阻-温度关系

Fig. 4 Resistance-temperature relationship of the temperature sensor

但是,就其机理而言已有研究表明^[21-22],导电复合材料的温敏特性主要是受到隧道效应的影响,温度变化导致的基体膨胀和热扰动同时作用使得材料电阻率变化。Sheng 等^[22]以隧道效应理论为基础建立了电阻率的理论模型:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{M\omega}{T + K}\right), \quad (1)$$

式中: $M = A e_0^2 / 8\pi\kappa$; $K = A e_0^2 / 4\pi^2\chi$, $\chi = \sqrt{4mv_0/h^2}$, 其中 $\rho_0, A, e_0, \kappa, m, v_0, h$ 都为常数,该电阻率理论模型中只有 ω (导电粒子间距)和 T (温度)这 2 个变量。所以认为,温度升高产生的热量导致复合材料中导电粒子间距 ω 改变并且影响电子跃迁,这种共同作用最终使得电阻率变化。

因此温度传感器试件表现出负温度系数效应可能是因为在该温度范围内,环氧树脂基体受热膨胀较小,导电粒子间距的变化对电阻率影响有限。而升温产生的热扰动占主导使得石墨烯片间电场发生变化,电子跃迁几率增大导致电阻率减小从而表现出负温度系数效应。

图 5 为温度传感器的电阻变化率($\Delta R/R_0$)-温度关系曲线,其中 R_0 是测试温度为 30 °C 时的电阻。可以看到,在测试温度范围内,随着温度升高,任意石墨烯含量的传感器试件的电阻变化率呈近似线性降低趋势。此外,温度传感器中石墨烯含量越多,其电阻变化率随温度升高而降低的趋势越小。这可能是由于更多的石墨烯能够构建出更加完善和稳定的导电网络,所以传感器电阻受温度影响更小,这样,温度升高,温度传感器电阻减小的幅度也随石墨烯含量的增多而变小。

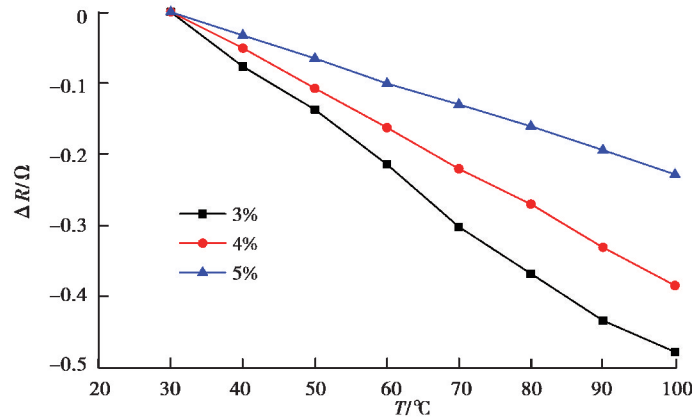


图 5 温度传感器的 $\Delta R/R_0$ - T 关系

Fig. 5 $\Delta R/R_0$ - T relationship of the temperature sensor

2.3 石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的电阻-温度特性热循环稳定研究

如图 6 所示,温度传感器在 30~100 °C 时进行了多次热循环测试并记录了每次测试时各温度测试点的电阻值。每次升温测试结束后取出试件并在室温中放置 12 h 确保试件完全恢复到初始状态。可以看到,温度传感器试件每次测试时的初始电阻并不相同,而是随着热循环次数的增加,初始电阻逐渐减小。第 1 次、第 2 次与第 3 次测试之后,试件初始电阻都出现大幅度减小的现象。3%,4%和 5%试件的电阻值相较于第 1 次测试前分别降低了约 70%,53%和 33%,之后试件的初始电阻趋于稳定,并且随着温度升高电阻减小的线性度变好。其中,3%的试件在 3 次测试之后拥有较好的电阻-温度关系线性度与 NTC 效应,但其受温度作用时电阻变化不稳定,稳定性低于 4%和 5%的试件。这是由于相较于 4%与 5%的试件,3%的试件中石墨烯在基体内部形成的导电网络不完善,受温度作用时不稳定。另外,随着热循环次数增加,特别是在 3 次升温测试之后,初始电阻随温度升高而降低的幅度减小。这可能是由于材料内部由石墨烯构成的导电网络在温度作用下发生了一些不可逆的变化,并且多次的加热处理会使这些石墨烯更加紧密地排布构成更加完善稳定的导电网络,导致初始电阻不断减小。

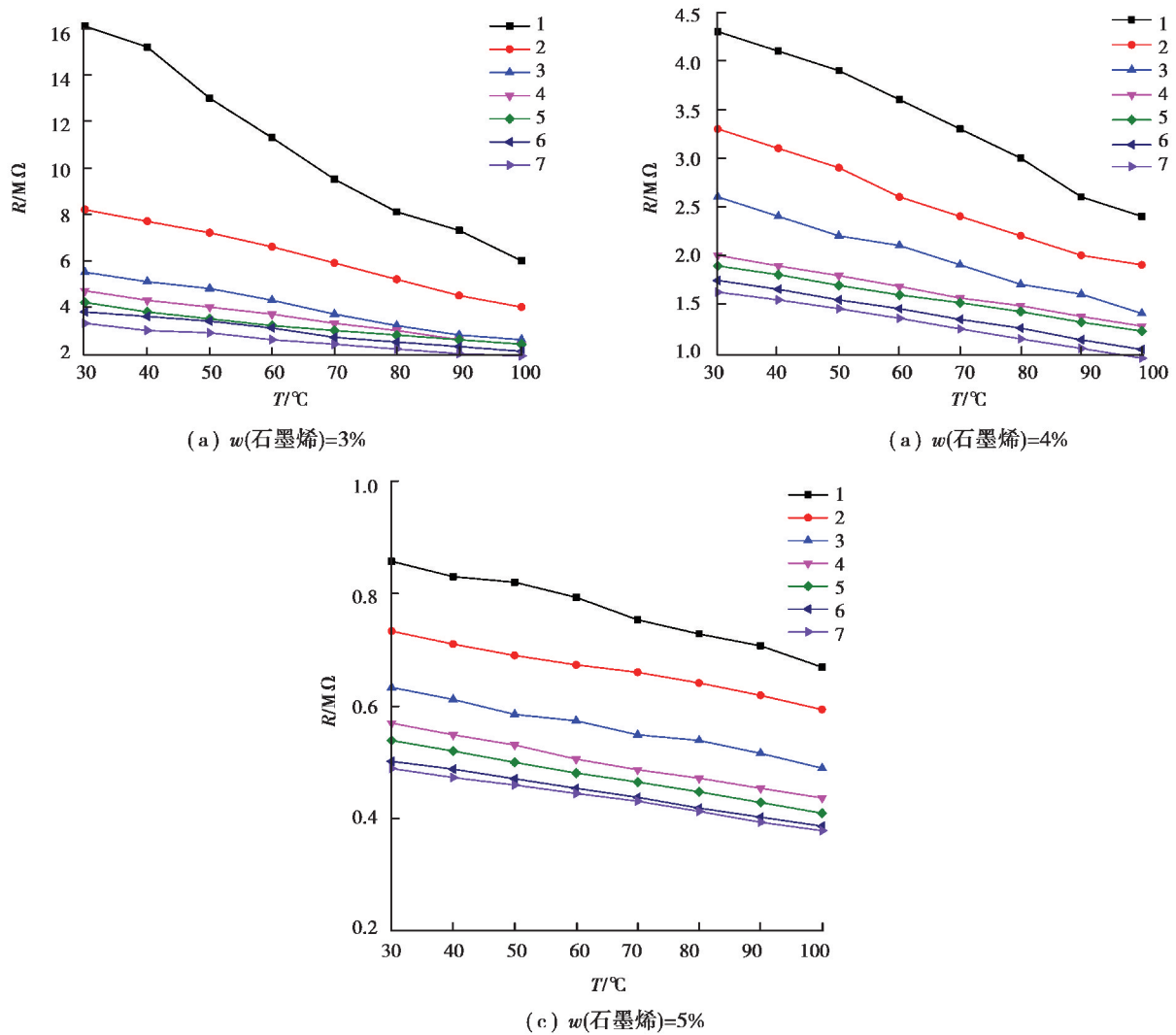


图 6 重复加热下传感器的电阻-温度关系

Fig. 6 Resistance-temperature relationship of the sensor under repeated heating cycles

当传感器的电阻-温度关系稳定时,对于石墨烯质量分数为 3% 的传感器试件,温度每变化 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 其对应的电阻变化约 $30\ 000\ \Omega$ (石墨烯质量分数为 4% 和 5% 略低于 3%),其精度为 $1/30\ 000$,远高于传统温度传感器^[23],并高于以往的温度传感器精度^[8]。另外,电阻温度系数(K_{TCR} ,当温度变化 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时电阻值的相对变化, $K_{\text{TCR}} = \frac{\Delta R}{R_0} \frac{1}{\Delta T}$)的大小能够一定程度反映温度传感器灵敏度的高低。温度在 $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,石墨烯质量分数为 3% 的温度传感器的电阻温度系数值约为 $-0.007/^{\circ}\text{C}$ (石墨烯质量分数为 4% 和 5% 略低于 3%),其绝对值高于用铜、铂等一般金属材料制成的温度传感器^[24-25] ($\sim 0.004/^{\circ}\text{C}$)。在以往的研究中发现,该复合材料在通电时的自身发热很小,拥有较小的测量误差。因此,以这种复合材料制作的新型温度传感器具有很好的性能优势。

3 结 论

- 1) 任意石墨烯含量的传感器试件,在 $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,其电阻随着温度升高而降低并且近似呈线性,表现出负温度系数效应。
- 2) 随着石墨烯含量增加,材料内部由石墨烯构成的导电网络变得更加稳定,其电阻变化率随温度升高而

降低的趋势减小。

3) 在3次热循环测试之后传感器试件热—电阻变化关系趋于稳定,传感器试件拥有较好的温度传感器性能。

参考文献:

- [1] 朱晓旭,周修文. 温度传感器[J]. 电子测试, 2013(5): 44-45.
Zhu X X, Zhou X W. Temperature sensor[J]. Electronic Test, 2013(5): 44-45. (in Chinese)
- [2] 初永志,郭洪吉,尹鹏和,等. 基于纳米裂纹的超高灵敏度柔性温度传感器[J]. 机电工程技术, 2018, 47(11): 33-35,59.
Chu Y Z, Guo H J, Yin P H, et al. Ultra-high sensitivity flexible temperature sensor based on nanoscale cracks[J]. Mechanical & Electrical Engineering Technology, 2018, 47(11): 33-35,59. (in Chinese)
- [3] Padidar S, Ahmadi V, Ebnali-Heidari M. Design of high sensitive pressure and temperature sensor using photonic crystal fiber for downhole application[J]. IEEE Photonics Journal, 2012, 4(5): 1590-1599.
- [4] Tian M, Huang Y, Wang W H, et al. Temperature-dependent electrical properties of graphene nanoplatelets film dropped on flexible substrates[J]. Journal of Materials Research, 2014, 29(11): 1288-1294.
- [5] Dang Z M, Yuan J K, Zha J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(4): 660-723.
- [6] Wang F Z, Drzal L T, Qin Y, et al. Processing and characterization of high content multilayer graphene/epoxy composites with high electrical conductivity[J]. Polymer Composites, 2016, 37(9): 2897-2906.
- [7] 仇月仙,李斌. 导电橡胶复合材料温敏特性研究[J]. 传感器与微系统, 2016, 35(12): 6-10.
Zhang Y X, Li B. Research on thermal-sensitive characteristics of conductive rubber polymer composites[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2016, 35(12): 6-10. (in Chinese)
- [8] Alamusi, Li Y, Hu N, et al. Temperature-dependent piezoresistivity in an MWCNT/epoxy nanocomposite temperature sensor with ultrahigh performance[J]. Nanotechnology, 2013, 24(45): 455501.
- [9] Wang Y Q, Yang J F, Zhou S Y, et al. Electrical properties of graphene nanoplatelets/ultra-high molecular weight polyethylene composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(1): 91-96.
- [10] 许明路,何小芳,贺超峰,等. 石墨烯/聚合物复合材料研究进展[J]. 塑料工业, 2016, 44(2): 27-33.
Xu M L, He X F, He C F, et al. Research progress in graphene/polymer composites[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(2): 27-33. (in Chinese)
- [11] Zare Y, Rhee K Y. Development of a model for electrical conductivity of polymer/graphene nanocomposites assuming interphase and tunneling regions in conductive networks[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(32): 9107-9115.
- [12] May P, Khan U, O'Neill A, et al. Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene[J]. J Mater Chem, 2012, 22(4): 1278-1282.
- [13] Pullicino E, Zou W T, Gresil M, et al. The effect of shear mixing speed and time on the mechanical properties of GNP/epoxy composites[J]. Applied Composite Materials, 2017, 24(2): 301-311.
- [14] Govorov A, Wentzel D, Miller S, et al. Electrical conductivity of epoxy-graphene and epoxy-carbon nanofibers composites subjected to compressive loading[J]. International Journal of Engineering Science, 2018, 123: 174-180.
- [15] Cao X H, Lan Y, Wei Y, et al. Tunable resistivity-temperature characteristics of an electrically conductive multi-walled carbon nanotubes/epoxy composite[J]. Materials Letters, 2015, 159: 276-279.
- [16] Matsuura K, Umahara Y, Gotoh K, et al. Surface modification effects on the tensile properties of functionalised graphene oxide epoxy films[J]. RSC Advances, 2018, 8(18): 9677-9684.
- [17] 胡荣杰,甯尤军,肖藤,等. 石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的制备与热膨胀特性分析[J]. 重庆大学学报, 2018, 41(6):

50-57.

Hu R J, Ning Y J, Xiao T, et al. Fabrication and thermal expansion property study of graphene/epoxy nanocomposites [J]. Journal of Chongqing University, 2018, 41(6): 50-57. (in Chinese)

- [18] 崔少男, 张鹏, 张亚琳, 等. 聚氨酯/石墨烯纳米复合物的原位制备及温度-电阻行为[J]. 高分子学报, 2015(12): 1443-1448.

Cui S N, Zhang P, Zhang Y L, et al. In situ preparation and resistivity-temperature behavior of polyurethane/graphene nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2015(12): 1443-1448. (in Chinese)

- [19] 田合雷, 刘平, 郭小辉, 等. 基于导电橡胶的柔性压力/温度复合感知系统[J]. 传感器与微系统, 2015, 34(10): 100-103.

Tian H L, Liu P, Guo X H, et al. Flexible pressure / temperature composite perceptual system based on conductive rubber[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2015, 34(10): 100-103. (in Chinese)

- [20] 李萍, 季铁正, 陈婷, 等. EP/GNSs 复合材料的电性能研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12): 11-14.

Li P, Ji T Z, Chen T, et al. Electrical properties of epoxy/graphene nanosheets composites [J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(12): 11-14. (in Chinese)

- [21] Sheng P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials[J]. Physical Review B, 1980, 21(6): 2180.

- [22] Sheng P, Sichel E K, Gittleman J I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites[J]. Physical Review Letters, 1978, 40(18): 1197.

- [23] 李玉娜. 基于 PT100 铂热电阻温度传感器设计[J]. 中国教育技术装备, 2016(16): 33-35.

Li Y N. Design of temperature sensor based on thermal resistor of PT100 [J]. China Educational Technology & Equipment, 2016(16): 33-35. (in Chinese)

- [24] 刘宝城. 铜膜温度传感器的研制[J]. 传感器技术, 1988, 7(3): 27-30.

Liu B C. Development of copper film temperature sensor[J]. Journal of Transducer Technology, 1988, 7(3): 27-30. (in Chinese)

- [25] 路润喜, 刘燕虹, 李继东, 等. 低温度系数标准电阻器的研制[J]. 宇航计测技术, 2007, 27(1): 22-26.

Lu R X, Liu Y H, Li J D, et al. Develop for low temperature coefficient standard resistor[J]. Journal of Astronautic Metrology and Measurement, 2007, 27(1): 22-26. (in Chinese)

(编辑 张 苹)