

用于可穿戴智能纺织品的复合导电纤维研究进展



分享本文

刘旭华¹, 苗锦雷^{*1}, 曲丽君^{*1}, 田明伟², 范强²

(1. 青岛大学 纺织服装学院, 青岛 266071; 2. 青岛大学 省部共建生物多糖纤维成形及生态纺织国家重点实验室, 青岛 266071)

摘要: 智能可穿戴领域是一个集多学科多门类的交叉研究领域, 近年来备受各界学者关注。导电纤维作为智能可穿戴设备的枢纽, 因其优异的力学性能、突出的电学和光学等功能特性, 在智能可穿戴领域具有广阔的应用前景, 并成为研究热点。针对目前研究学者对于可应用在柔性智能可穿戴纺织品中导电纤维的研究进展情况, 系统地综述了导电纤维(包括金属导电纤维、导电聚合物纤维、碳系导电纤维)的导电机制、制备方法等。并详细阐述了近三年来研究人员运用不同电极材料制备的复合导电纤维的研究进展和未来的应用发展方向, 最后总结并展望了此类柔性导电纤维的发展前景。以期望能够对未来可穿戴智能织物设备和小型化的柔性智能电子产品的科研创新研发有所助益。

关键词: 复合导电纤维; 导电机制; 柔性电子器件; 电极材料; 智能可穿戴设备

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)01-0067-17

Research progress of composite conductive fiber in wearable intelligent textiles

LIU Xuhua¹, MIAO Jinlei^{*1}, QU Lijun^{*1}, TIAN Mingwei², FAN Qiang²

(1. College of Textiles and Clothing, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Intelligent wearable field is a cross-research field with multiple disciplines and categories, and it has attracted the scholars' attention from all domains in recent years. As the hub of intelligent wearable devices, the conductive fibers have a broad application prospect in this field because of their excellent mechanical properties and outstanding electrical and optical functional properties. In view of the research progress of conductive fibers which can be used in flexible smart wearable textiles, the conductive mechanism and preparation methods of conductive fibers including metal conductive fibers, conductive polymer fibers, carbon conductive fibers were systematically reviewed. Then the research progress and future application direction of composite conductive fibers prepared by different electrode materials in the past three years were described in details. Finally, the development prospect of this kind of flexible conductive fiber was summarized and prospected. It is expected to be helpful to the research and development of wearable intelligent fabric equipment and miniaturized flexible intelligent electronic products in the future.

Keywords: composite conductive fibers; conductive mechanism; flexible electronic devices; electrode materials; smart wearable devices

收稿日期: 2020-08-03; 录用日期: 2020-09-13; 网络首发时间: 2020-09-22 14:17:05

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.002>

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2018QEM004); 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)(2019JZZY010340; 2019JZZY010335; 2019GGX102022); 中国博士后科学基金(2020M671994)

通信作者: 苗锦雷, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为石墨烯在纤维织物中的应用及产业化 E-mail: jinglei.miao@qdu.edu.cn;

曲丽君, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为柔性智能可穿戴电子器件的集成应用及石墨烯在纤维纺织品中的应用及产业化 E-mail: lijunqu@qdu.edu.cn

引用格式: 刘旭华, 苗锦雷, 曲丽君, 等. 用于可穿戴智能纺织品的复合导电纤维研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 67-83.

LIU Xuhua, MIAO Jinlei, QU Lijun, et al. Research progress of composite conductive fiber in wearable intelligent textiles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 67-83(in Chinese).

随着可穿戴电子产品和智能纺织品的不断发展, 及消费者对先进智能纺织品的需求日趋增多, 市场上涌现出各种可穿戴生物医用和智能运动服的纺织电子产品设备。刚性的智能电子设备(如电子皮肤、智能手表和运动腕带)的风靡, 也助推了可穿戴柔性智能电子产品的发展。而轻量、便捷、舒适的柔性电子智能纺织品必将具备广阔的应用前景。目前电子智能纺织品在健康监测、疾病预防、电磁屏蔽、能源转化、存储及实现人机交互方面起重要作用^[1-5]。以健康监测为例, 高端内衣品牌 Victoria's Secret 发布的智能运动文胸, 内置心率带, 可监测穿戴者的心跳; 加拿大 Hexo-skin 公司推出了号称“贴身数据实验室”的全新智能运动背心, 可监测心率、呼吸、活动强度等数据, 能够为用户提供体能训练、睡眠、日常活动时的监测数据^[6]。对于柔性可穿戴智能纺织品而言, 一方面需要实现对尺寸微型化、器件轻量

化和器件系统本身的柔性、延伸性等要求^[7-8], 另一方面必须满足当其受到各种机械变形和外力作用下时, 电子器件仍能够维持正常工作状态的稳定性。因此, 采用导电纤维和新型纺织技术制成的智能纺织品应运而生。在国内外研究进展中, 一维纤维基电子设备的优势逐渐凸显出来, 其体积小, 灵活性高, 易编织成纺织品或可作为黏附在皮肤上的便携式设备, 具有适合可穿戴电子产品的柔软性、延展性、透气性和对损伤的高度耐受性等特性, 在各种拉伸变形中, 能保持与人体间的覆盖接触^[9-11]。图 1 为在人体不同部位具有各类功能的柔性可穿戴智能纺织品的结构示意图和应用。但如何让导电纤维兼具优异的力电性能并实现集成应用一直是近年来的研究热点。研究人员通过对导电纤维进行创新设计, 制备出新型柔性复合导电纤维, 其不仅具有基质材料优异的力学性能, 还具有导电功能材料突出的电学、光学

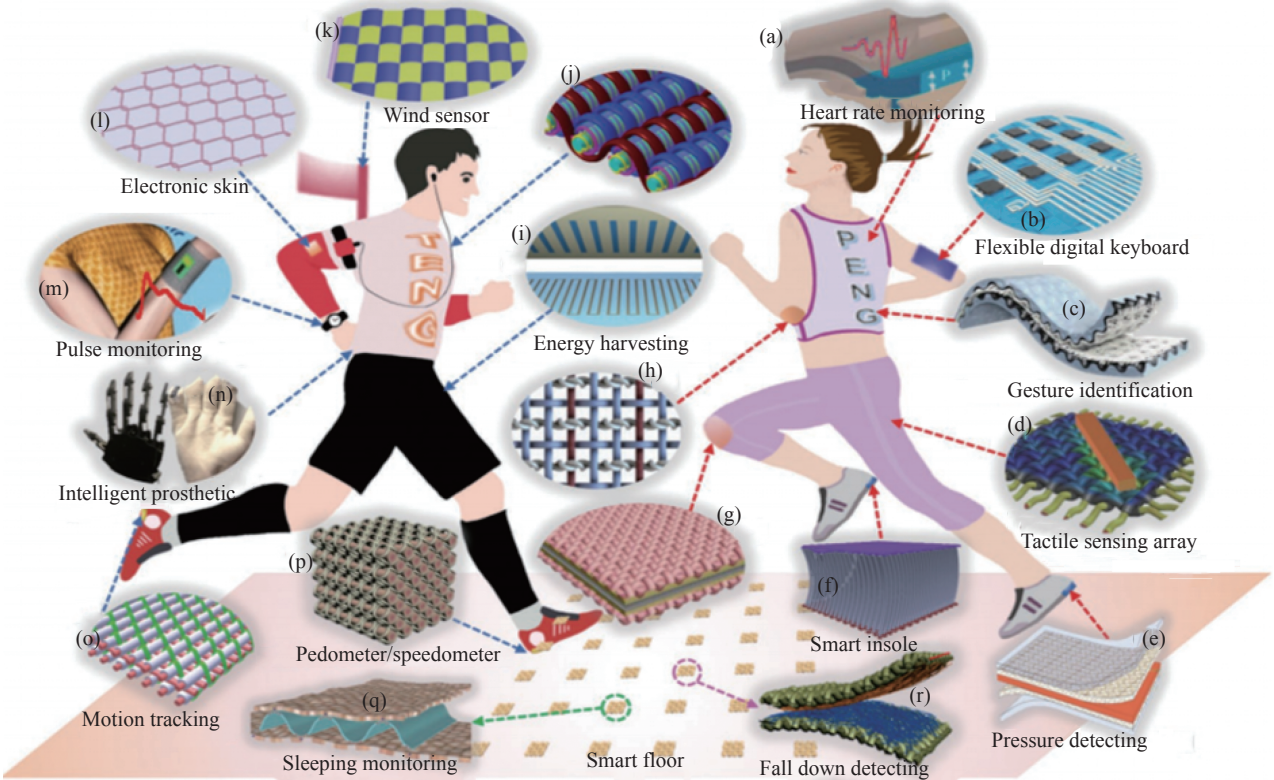


图 1 在人体不同部位具有各类功能的柔性可穿戴智能纺织品的结构示意图和应用: ((a)~(h)) 可用于心率监测、柔性电子键盘、动作识别、触觉传感阵列、压力监测、智能鞋底等; ((i)~(r)) 可用于能量收集、风向传感器、电子皮肤、脉搏监测、智能义肢、运动跟踪、计步器/计度仪、睡眠监测、下降监测等^[11]

Fig. 1 Diagram shows structure and application characterization of smart flexible wearable textiles with various functions in different parts of human body: ((a)~(h)) Used for heart rate monitoring, flexible digital keyboard, gesture identification, tactile sensing array, pressure detecting, smart sole, etc.; ((i)~(r)) Used for energy harvesting, wind sensors, electronic skin, pulse monitoring, intelligent prosthetic, motion tracking, pedometer/speedometer, sleeping monitoring, fall down monitoring, etc.^[11]

等功能特性，极大的拓展了柔性导电纤维在智能纺织品领域的研究应用，对未来可穿戴智能织物和小型化的柔性智能电子产品的研发具有一定指导意义。本文通过结合近三年的研究，对可穿戴智能纺织品领域中复合导电纤维的研究进展进行综述及展望，以期望能够推动柔性导电纤维在未来智能可穿戴纺织品的发展。

1 导电纤维

导电纤维通常是指在标准状态下(温度为 20℃，相对湿度为 65%)电阻率小于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 的纤维。自 20 世纪 60 年代起，为消除纤维及其织物的静电影响，人们开始对导电纤维进行研发。按导电纤维的种类主要分为金属基导电纤维、聚合物基导电纤维、碳基导电纤维、复合导电纤维等。

从发展历程上看，早期的导电纤维是金属型纤维，由于金属导体内部存在大量可自由移动的电子，在电场力作用下，电子定向移动可形成电流。当外接电源有电势差时，原本无序的自由电子做定向移动，从而实现金属型纤维的导电，这种金属型纤维具有极佳的导电性。但由于金属导电纤维(如铜纤维等)笨重，且柔性耐弯折性能差，应变范围和应变系数较小^[12]，不具备智能纺织品相对较高的力学性能和舒适性等要求，因此较少直接应用于柔性可穿戴智能纺织品中。

随后，导电聚合物的发现开创了导电纤维的新纪元。70 年代，研究人员发现，通过 Lewis 酸 AsF_5 的氧化还原掺杂使聚乙炔(PA)的电导率提高了 13 个数量级，达到 10^3 S/cm ，可媲美铜、金等的导电率。PA 导电材料的研制成功打破了人们对于高分子材料是绝缘体的传统观念。且研究表明，各种共轭聚合物经掺杂后均可变为具有不同导电性能的导电聚合物^[13]，其导电性能与掺杂和共轭体系有关，不仅改变了原有电子能带的能级，使自由电子迁移阻力降低，同时大分子链内与链间 π 电子轨道重叠交叉覆盖所形成的导电能带为载流子的转移和跃迁提供了通道。在外加能量和大分子链振动的推动下，便可传导电流。但导电聚合物中的载流子特性与金属、半导体、普通高聚物中的不同，金属和半导体载流子(电子或空穴)带电荷，且有自旋，而 PA 的载流子是带电粒子，没由自旋。常温下纯高聚物只有通过掺杂才能导电。掺杂后引出多种载流子(如孤子、极化子、双极化子、电子、离子等)，具有很好的导电

性。研究人员发现了 PA、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPY)、聚噻吩(PTH)、聚对苯(PPP)、聚苯基乙炔(PPV)等一系列导电聚合物^[14]，并投入使用。

随着科学技术的发展，由于碳系材料^[15-17](如炭黑、碳纤维、石墨烯、碳纳米管等)及其复合材料优异的机械和电学性能在相关研究中展露，被认为是具有很大发展前景的功能材料。此类材料导电机理类似，以石墨烯为例，碳原子以蜂窝的六边形结构排布，每个碳原子通过共价键与相邻的三个碳原子连接，剩下一个未成键 π 电子与周围的原子形成大 π 共轭结构，使 π 电子可自由移动^[18]。因此，石墨烯具有超强导电性及很高的载流子迁移率。

金属基导电纤维、聚合物基导电纤维、碳基导电纤维均各具优劣，金属基纤维以金属为电极材料，导电性能无可挑剔，但刚度、耐弯折性等较差，限制其应用范围；导电聚合物的导电性可与金属材料比肩，可应用在能源、传感器等多个领域，但结构稳定性较差；碳系纤维的力电性能优异，但纳米级材料存在分散性不好的问题。

因此，人们更偏向于使用复合型导电纤维。复合型导电纤维的原理是利用不同电极材料(如金属材料、导电聚合物、碳系材料等)的优异导电性能与常见纤维材料复合，通过优化制备方法和纤维结构达到更高的导电性。如将电极材料与聚氨酯等纤维复合，使复合型导电纤维不仅具有柔弹性、舒适性等^[19]，同时还具有导电性能等。研究人员利用不同的电极材料或创新制备方法制备出复合型导电纤维，是在传统导电纤维基础上研发的，克服了一定的原有局限性，未来也必将具有广阔的应用前景。

2 导电纤维的制备方法

随着导电纤维的不断发展，其制备方法也多种多样。常见的导电纤维的制备方法主要包括原位制备法、表面处理法、碳处理法。

2.1 原位制备法

直接纺丝法一般是将一种聚合后的聚合物熔体直接送往纺丝，切片纺丝则需将高聚物溶体经注带、切粒等纺前准备工序而后送往纺丝。直接纺丝法具有卷绕速度高、无需溶剂和沉淀剂、工艺流程短等优点。对于熔点低于分解温度、可熔融形成热稳定熔体的成纤聚合物，均可采用直接纺丝法。常用此方法制备导电聚合物纤维和金属

纤维。但其制备价格相对较高,在应用上通常不会单独使用这两种纤维,一般采用与其他材料混合后纺丝的方法来制备导电纤维。

掺杂纺丝法是将电极材料掺杂并均匀分散在聚合物中,然后通过干法、湿法或熔体纺丝技术制备复合型导电纤维的方法。这种方法的应用范围比较广泛,如将碳黑或金属纳米材料与成纤高聚物的熔体或浓溶液混合纺丝,为纺丝后的纤维赋予导电性能。但导电性能的好坏取决于电极材料的分散性。

复合纺丝法是将两种或两种以上的不同化学结构或性能的成纤高聚物熔体(溶液)分别通过各自熔体(溶液)的通道,再由分配板组件进行分配,于喷丝板处汇合成复合熔体(溶液)流,从同一喷丝孔中喷出,使大分子沿轴向排列成预先设计好的纤维截面形状的纺丝法。此方法制得的有机导电纤维中导电物质沿纤维轴向连续,易于电荷逸散。常见的复合纤维结构有皮芯结构、单点或多点内切圆结构、三明治夹心结构等。复合型有机导电纤维不仅具有良好的耐摩擦、耐屈曲、耐氧化、耐腐蚀能力及持久导电性,且易与其他纤维抱合,易混纺或交织。

2.2 表面处理法

表面处理法是指通过对合成纤维进行表面处理,主要包括物理浸渍涂覆、镀层、共聚接枝等在基体表面包覆导电物质或形成导电薄膜制备导电纤维^[20]。

浸渍涂覆法是在基体纤维表面涂覆导电物质制备导电纤维的方法。即利用溶剂蒸发后,导电物质在纤维表面沉淀,均匀包覆纤维呈导电网络结构涂层的方法。最早期的应用是在纱线或织物表面涂覆炭黑类导电物质。这种方法不仅工艺简单,且成本低廉、生产效率高,适合大批量生产,而后相继出现诸如碳纳米管(CNTs)、银纳米线(AgNWs)等。但此法亟待解决的问题是如何使导电物质均匀分散,且包覆后的导电纤维缺乏耐久性和导电稳定性。如由于高比表面积,CNTs和AgNWs在分散时容易团聚。为了使其均匀分散,可添加表面活性剂,但同时在一定程度上会降低导电性。

镀层方法成本高,但导电性能稳定。如采用电镀、真空喷涂、磁控溅射、化学电涂沉降等方法在纤维表面形成金属、金属化合物、导电高聚

物等导电层。与浸渍涂覆法的溶剂型涂层相比,镀层膜的厚度精确可控。但也存在缺陷,如电镀法耗能巨大、废液处理比较复杂、难以实现纤维表面均匀光滑的效果等,需后续工艺处理,不适用规模化生产。所需设备和能源成本也较高。

共聚接枝是在大分子链上通过化学键结合适当的支链或功能性侧基的反应后得到改性纤维的化学方法。研究人员通过共聚接枝可以得到附加性能的纤维,拓展了纤维的应用范围。共聚接枝属于化学改性,不同于物理涂覆和镀层等方法,改性后的纤维具有更优异的物理化学性能,同时耐久性和稳定性也更高。

与原位制备法相比,表面处理法由于导电层存在于纤维表面,纤维比表面积大,且导电功能材料更容易构筑连续贯通的导电通路,因此更容易传导电荷,其导电性能普遍更好。但如果在使用过程中反复揉搓洗涤承受外力,则容易因弯曲扭转使表面的导电层脱落,导电性能下降,因此稳定性和耐久性较差。

2.3 碳化处理法

利用目前的碳化处理技术深度处理纤维。常见纤维(如聚丙烯腈纤维、纤维素纤维、沥青系纤维等)经碳化处理后,由于纤维的主链碳原子较多,与前面提到的碳系材料导电机制相同,提高了纤维的导电能力。以碳纤维为例,经碳化处理后,碳纤维导电性能和耐热性良好,但同时模量高,缺乏韧性,适用范围有限。目前较多采用的方法是丙烯腈系纤维的低温碳化处理法制备碳纤维^[21]。

3 导电纤维的应用研究

近年来,常用于制备导电纤维的材料主要有金属材料、金属纳米材料、导电聚合物和碳纳米材料等^[22-24],除了上述四类较为常见的电极材料的使用,二维层状材料过渡金属碳化物或氮化物(MXene)作为新材料也被广泛使用^[25-27]。

3.1 金属材料

金属导电纤维是利用金属材料通过不同的加工方法制成的。由于导电成分均匀一致性强,具有优异的力电性能,在早期被广泛应用。最早出现的金属导电纤维是美国 Brunswick 公司所生产的 Brunsmet 不锈钢纤维,由不锈钢丝反复穿过模具精细拉伸制成。但由于可纺性和舒适性较差,部分金属生产造价高,在使用时通常还要防止金

属氧化和金属纤维间的相互干扰等问题，其应用受到限制。后来研究人员将金属粉末混入聚合物切片或沉积在多孔纤维表面孔洞中，但这种方法存在诸多弊端，如纺丝中金属粉末会堵塞喷丝孔及多孔纤维的需特制等。而后，研究人员选择混用金属纤维，但由于金属本身的硬度大，不具备可穿戴纺织品所需的回弹性和延伸性等，相对较少使用。

针对以上问题，在目前研究中，一般采用金属材料与其他材料复合，Yu 等^[28]通过收敛热拉伸技术，将热塑性材料(聚碳酸酯(PC))、热塑性弹性体(TPEs)和铜金属电极相结合，制备电极嵌入纤维形成一条平行的导线传输线(如图 2(a)~图 2(c)所示)，用于压力传感，具有较高的空间分辨率(2.2 cm)和压力灵敏度(4 kPa)。同样利用低密度聚乙烯(LDPE)和聚偏氟乙烯(PVDF)分别与铜芯复合制备出可用于温度传感的复合纤维，最小测量的温度变化分别为 2℃ 和 2.7℃。解决了热传感纤维由于电气连接限制应用的问题。Yang 等^[29]巧妙利用聚氨酯纤维的弹性恢复性和铜合金的刚性，

在复合纤维预应变释放后形成 3D 螺旋结构(如图 2(d)所示)，提供了优异的可拉伸性和编织时与织物结构嵌合的周期特征，而铜丝提供了高导电性和可焊性，在 100%~400% 的拉伸变形情况下，电阻变化极小(如图 2(e)~图 2(f)所示)，拉伸循环次数可达 500 次，为可穿戴纺织品的发展提供了新思路。

金属材料本身具有一定的刚度，对智能可穿戴纺织品而言，导电纤维不仅要具有稳定的导电性，同时也要具有延伸性、回复性、柔软舒适性等多方面要求，传统的金属材料与其他材料的复合能够解决部分问题，但仍会在一定程度上限制导电纤维的应用。Park 等^[30]通过熔体加工技术将液态金属镓注入氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)组成的中空弹性纤维中，固化后形成具有导电性能的超拉伸弹性形状记忆纤维，根据镓芯熔点高于室温低于体温的特性，在应用上可通过局部融化达到调整纤维有效模量和形状的效果。其有效纤维模量范围为 4~1 253 MPa。同时还具有优异的弹性(最大应变可达 800%)和回复性(300%

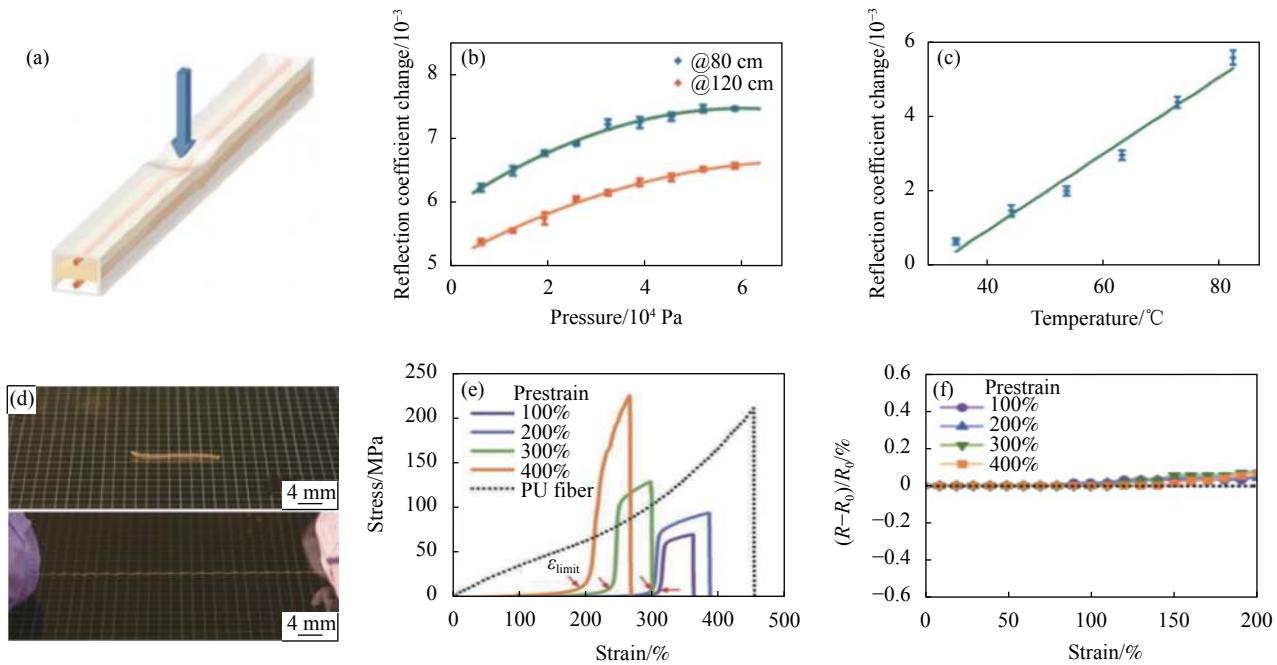


图 2 用于压力传感的复合纤维在压力下发生变形 (a)、沿纤维两点测量在压力下反射系数的变化 (b)、反射系数随温度的变化关系 (c)^[28]；一根 16 mm 长的复合导电螺旋纤维分别处于松弛状态和拉伸至 65 mm 后的状态 (d)、在 100%、200%、300% 和 400% 预应力下的聚氨酯 (PU) 纤维和 3D 螺旋纤维的应力-应变曲线 (极限应变 ϵ_{limit} 在图中被标出) (e)、在 100%、200%、300% 和 400% 预应变的不同拉伸应变下的三维螺旋纤维的电阻变化 (f)^[29]

Fig. 2 Illustration of fiber deformation under pressure (a), Reflection coefficient change under pressure measured at two points along fiber (b), Reflection coefficient change versus temperature relationship (c)^[28]; A 16 mm long conductive helical fiber in its relaxed state and after being stretched to 65 mm (d), Stress-strain curves of polyurethane (PU) fiber and 3D helical fibers with 100%, 200%, 300%, and 400% prestrains (limiting strains ϵ_{limit} are marked) (e), Change in electrical resistance of 3D helical fibers with 100%, 200%, 300%, and 400% prestrains at different stretching strains (f)^[29]

应变下, 100% 弹性回复率) (如图 3(a)~图 3(c) 所示), 适合于软机器人和假肢等方面的应用。同样可用在开发软机器人方面, 在常温下呈液态、可流动且能导电的液态金属, 因其高导电性和柔韧性而被广泛使用。Chen 等^[31]开发出的新型液态金属基高性能复合导电纤维, 即以聚丙烯酸甲酯 (PMA) 膜层结合聚氨酯纤维和共晶镓铟 (EGaIn) 液态金属层 (如图 3(d)~图 3(e) 所示), 使导电纤维具有金属般优异的导电性能 (电导率 $>10^5$ S/m) 和工作稳定性 (如图 3(f) 所示), 高达 500% 的可拉伸性 (如图 3(g) 所示) 及可达 300℃ 的耐受温度 (如图 3(h) 所示)。同时该液态金属也在柔性传感器和电子印刷等方面具有广阔前景。

3.2 金属纳米材料

随着纳米技术的发展和纳米金属材料的涌现, 就可穿戴电极材料而言, 为零维及一维尺度的纳米级材料, 如零维金属纳米颗粒、一维金属纳米线等。由于其具有突出的力学及电学性能, 被作为电极材料广泛应用于复合导电纤维的制备, 与由金和铂等贵金属材料制备的纳米材料相比, 银纳米颗粒和银纳米线造价较低, 且作为电极材料具有同样的导电性; 与易氧化的铜金属纳米材料相比, 银纳米材料又具有相对稳固的环境稳定性能。

Woo 等^[32]通过浸渍法在聚氨酯基体上嵌入还原产生的银纳米颗粒, 制备出一种聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 包覆螺旋导电纤维 (如图 4(a) 所示),

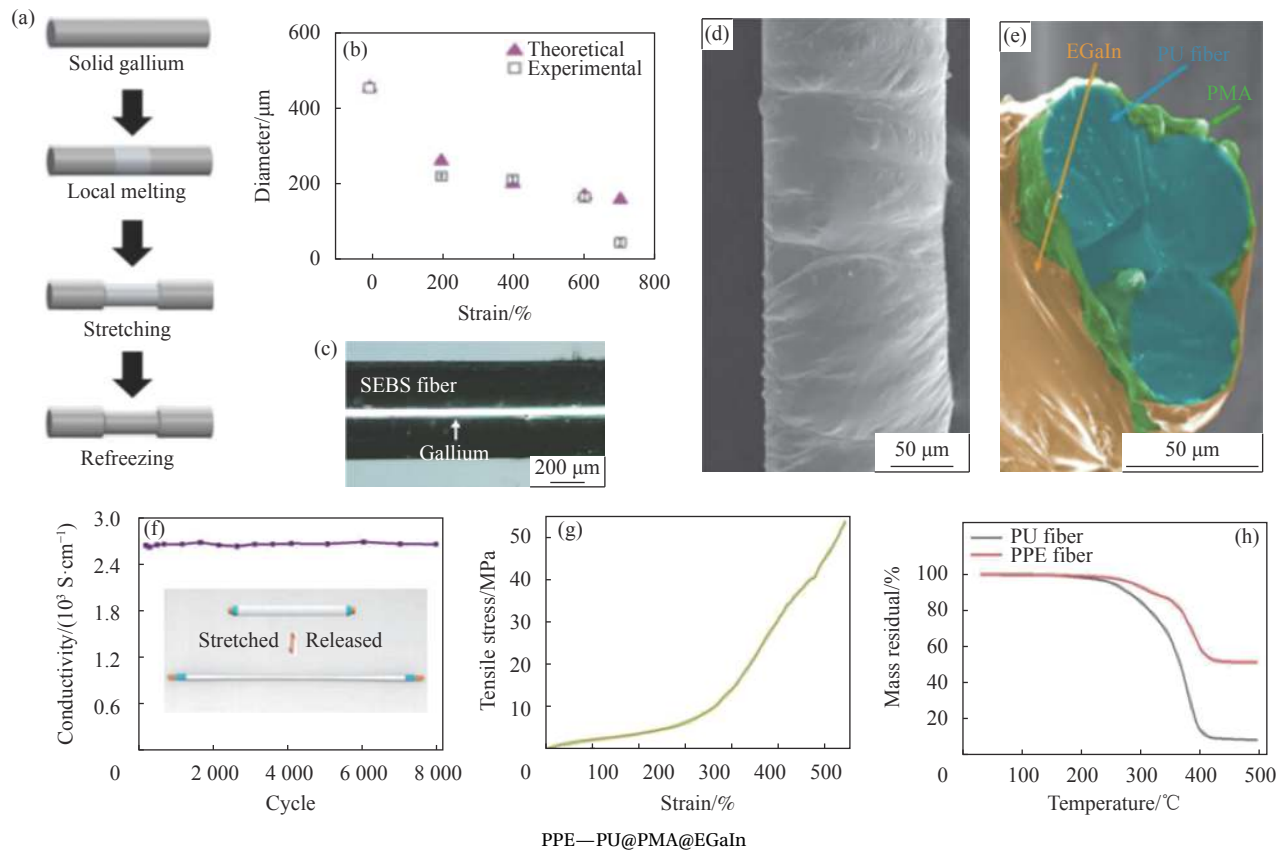


图 3 通过液态金属的局部相位处理和随后的纤维拉伸来制备薄横截面金属线 (a)、取决于金属芯相的不同刚度聚合物纤维的拉伸应力-应变 (b)、中空
的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS) 纤维和液态 Ga 填充纤维的横截面金属线的光学显微镜图像 (c)^[30]、PPE 纤维的纵向形态 (d)、PPE 纤维的截
面 (图像着色) (e)、在 40% 应变条件下 PPE 纤维在循环拉伸负载和卸载下的电导率 (f)、PPE 纤维的应力-应变曲线 (g)、
PU 纤维和 PPE 纤维从室温到 500℃ 的热重曲线 (h)^[31]

Fig. 3 Schematic illustration showing preparation of thin crosssectional metallic wires via local phase manipulation of liquid metal and subsequent stretching of fiber (a), Tensile stress-strain plots of polymeric fibers with variable stiffness depending on phase of metallic core (b), Optical microscope image of thinnest cross-sectional metallic wire of an empty poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene] (SEBS) fiber and liquid Ga filled fiber (c)^[30], Scanning electron microscopy of longitudinal morphology of PPE fibers (d), Cross section of PPE fiber (image was colored) (e), Conductivity of PPE fiber under cyclic tensile loading and unloading under 40% strain (f), Stress-strain curve of PPE fiber (g), Thermogravimetric curve of PU fiber and PPE fiber ranged from room temperature to 500℃ (h)^[31]

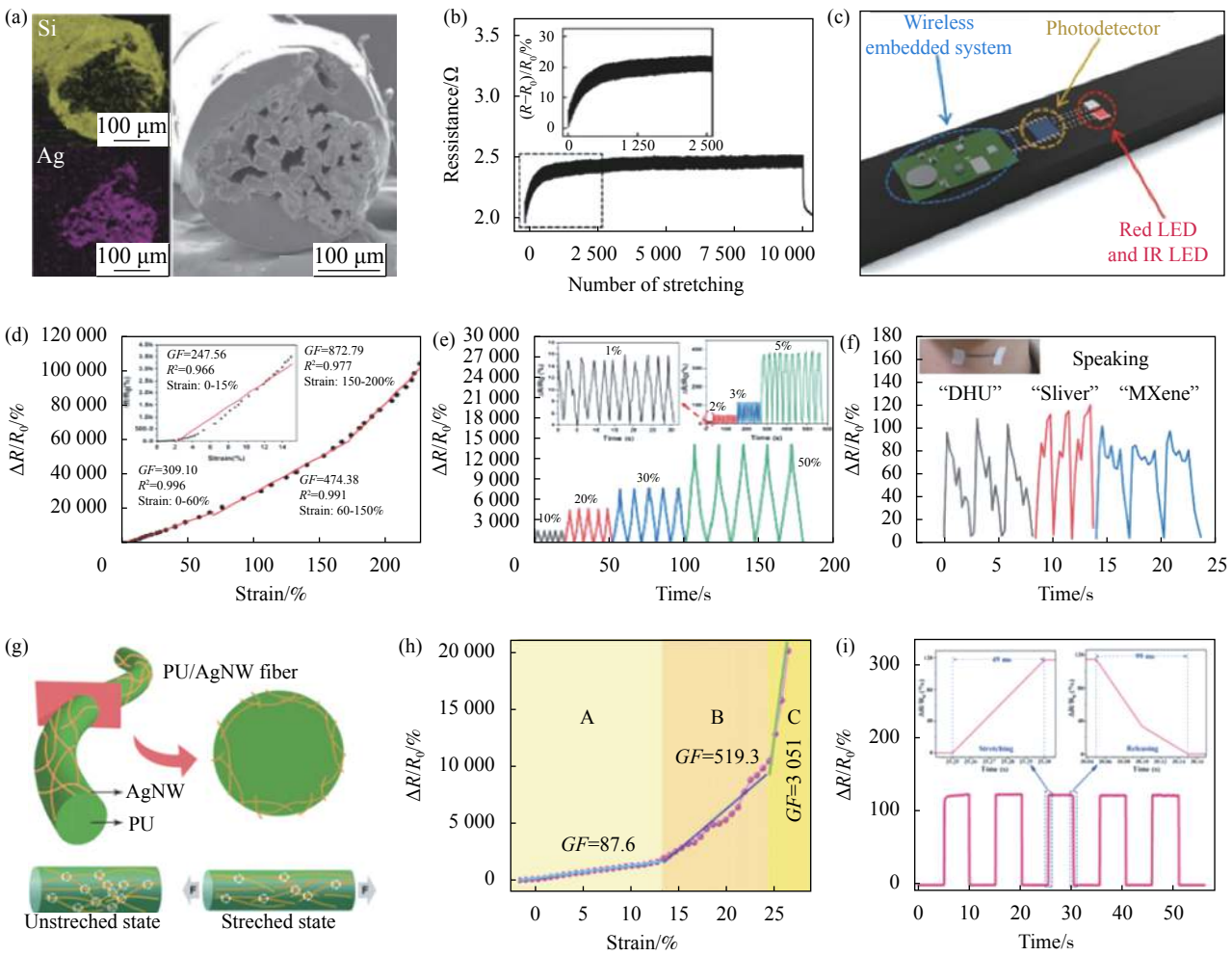


图4 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 包覆的螺旋纤维的横截面的 SEM 图像和 EDS 映射图像 (a)、纤维的循环拉伸次数与电阻间的关系 (b)、螺旋纤维应用于由微型光电元件组成的皮肤可贴式血氧计的示意图及无线嵌入式系统 (c)^[32]；应变范围为 0%~60%、60%~150%、150%~200% 时应变系数的线性拟合度 (d)、在不同的应变拉伸/释放循环下的 $\Delta R/R_0$ 、(f) “DHU”、“Silver” 和 “MXene” 时的 $\Delta R/R_0$ 变化曲线 (e)^[33]；PU/AgNW 纤维应变传感器的结构示意图 (g)、PU/AgNW-7 纤维应变传感器相对电阻变化与应变的关 (h)、PU/AgNW 纤维应变传感器的反应时间 (i)^[34]

Fig. 4 Cross-sectional SEM image and EDS mapping images of PDMS-coated helical fiber (a), Relationship between number of cyclic stretching and resistance for fiber (b), Schematic illustration of skin-mountable oximeter consisting of micro optoelectronic components and a wirelessly embedded system(c)^[32]; With strain range of 0%~60%, 60%~150%, 150%~200%, linear fitting degree of GF (d), Corresponding $\Delta R/R_0$ values under different strain stretching cycles (e), $\Delta R/R_0$ values with “DHU”, “Silver” and “MXene” (f)^[33]; Schematic illustration of conductive networks of PU/AgNW fiber strain sensor (g), Plots of relative resistance change vs. strain for PU/AgNW-7 fiber strain sensors (h), Response time of PU/AgNW fiber strain sensor (i)^[34]

其不仅具有优异的电学性能，且在拉伸时可忽略电学和机械滞后性及电阻变化，及重复变形下的高电可靠性(如图 4(b)所示，100% 应变下拉伸循环次数可达 10 000 次)。未来可发展通过 3D 打印技术制备连接件，且在可穿戴电子产品中也具有广阔发展前景(如图 4(c)所示)。

此外，Li 等^[33]通过浸没掺杂混合二维 MXene、一维银纳米线和零维银纳米颗粒，制备出银纳米颗粒-MXene-银纳米线复合 NMS 纱，其具有较低的电阻 (84.32 Ω/cm)，应变高 (350%)，灵敏度高 (200% 应变下的应变系数为 872.79)，在大负载下

能承受 1 500 次循环拉伸(如图 4(d)~图 4(f)所示)，可用于监测变形的大小，其织物也可用于电加热设备。Zhu 等^[34]利用玻璃毛细管的虹吸原理，将银纳米线嵌入到聚氨酯纤维表面(图 4(g)所示)，制备出聚氨酯/银纳米线纤维传感器。在拉伸中，银纳米线会随聚氨酯纤维形变而运动，产生较强的电传感信号；其嵌入结构保证银纳米线不易脱落，使传感器具有较高的灵敏度(如图 4(h)所示)、快速响应 (49 ms，如图 4(i)所示)及循环稳定性，纤维传感器可以准确、实时监测出人体关节运动状态及微小差异和表情变化。

3.3 导电聚合物

导电聚合物又称导电高分子材料,是由具有共轭 π 键的聚合物经化学或电化学“掺杂”后使其电导率增大转化为导体的大分子。由于其制备工艺简便、导电性好,具有良好的电化学机械特性等一系列优点,使导电聚合物在防静电涂层、轻质储能器件电池、太阳能电池、发光二极管、显示器、传感器等方面展现出极大的优势^[35]。但由于目前导电聚合物主链中的共轭结构使纤维大分子链呈现刚性僵直、难溶,纺丝较难、某些单体具有一定的毒性甚至致癌等缺陷,对于纺织行业绿色环保的生产方向,是一大弊病。对于产业化,其生产加工工艺繁复,多数设备仅对应生产一种导电聚合物,导致制备成本较高^[36],因此较难应用。

导电聚合物纤维是由导电高分子通过直接纺丝方法得到的有机导电纤维。但对于难溶于常用有机溶剂的导电高分子聚合物,一般多采用湿法纺丝工艺、熔融共混制备获得复合导电纤维,或采用原位吸附聚合法是使聚苯胺、聚噻吩沉积在基质纤维表面,或将掺杂态导电高聚物液体作为导电层覆盖在纤维的表面等方法制备导电聚合物纤维。同时,也可以通过溶液拉伸干燥法,如图5(a)~图5(c)所示,Zhou等^[37]采用此方法,在热塑性弹性体的通道中形成聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)的导电聚合物丝带的自屈曲结构,使该芯鞘共轴导电纤维在680%的应变下也能维持稳定的导电性能(<4%的电阻变化),兼具良好的拉伸回复性能(1 766次拉伸测试循环)。

Pan等^[38]利用PEDOT:PSS为导电聚合物,以Nepfila pilipes蜘蛛丝为芯,结合单壁碳纳米管(SWCNT),以滴流法制备出S-silk复合纤维,如图5(f)~图5(g)所示,其韧性可达420 MJ/m³,电导率可达1 077 S/cm,并且在承受40 000次拉伸循环后电导率维持不变。可作为压力传感器安装在手指上(如图5(d)所示),灵敏度可达24.8 kPa⁻¹,可举起7.6 kg的重量(1 051.1 N/mm²)。同样,受蜘蛛丝结构的启发,Zhao等^[39]通过凝胶纺丝法,将聚丙烯酸钠(PAAS)纺丝制得水凝胶纤维,再涂覆聚丙烯酸甲酯防水层(PMA),形成核壳结构的MAPAH纤维,具有高拉伸强度(5.6 MPa)、断裂伸长率(1 200%)、极佳的弹性恢复性及优异的抗

冻性(-35℃仍能保持拉伸导电性)和自修复性(如图5(h)所示),其导电芯电导率为2 S·m⁻¹,可用于开发柔性导线。

随着导电聚合物的发展,导电聚合物已经可以单独或与光纤传感器结合,用于温度、压力、电磁辐射、化学物质种类和浓度的监测。

3.4 纳米碳材料

纳米碳材料是指分散相尺度至少有一维小于100 nm的碳材料。分散相既可以由碳原子组成,也可以由异种原子(非碳原子)组成,甚至可以是纳米孔。纳米碳材料主要包括三种类型,分别为零维纳米碳球、富勒烯及一维碳纳米管、碳纳米纤维,二维石墨烯等。在制备导电纤维的电极材料中,常被选用的材料是碳纳米管和石墨烯^[40-42]。

碳纳米管具有典型的层状中空结构特征,其管身是准圆管结构,是一种具有特殊结构(径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级)的一维量子材料^[43-44]。微观上,主要表现为由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管。层间距约为0.34 nm,直径一般为2~20 nm。碳纳米管可看作由二维石墨烯卷曲而成的一维管状结构,按照石墨烯片的层数分类可分为SWCNT和多壁碳纳米管(MWCNTs)。碳纳米管能快速接受并转移光生电子,提高光生载流子的分离,从而提高光催化剂的活性^[45]。MWCNTs的管壁上通常布满小孔状缺陷,而单壁管是由单层柱状石墨层构成,具有更高的均匀性,但制备工艺更困难,造价更高。

Gao等^[46]通过在聚氨酯纤维喷涂碳纳米管分散液,结合电纺过捻技术将二维条带变为一维螺旋纱线,且具有较高的灵敏度和优异弹性回复性,即施加900%应变仍能回复原有结构(如图6(a)~图6(c)所示),及1 700%的拉伸断裂长度,其得益于在应变释放后,表面裂纹重新搭接形成新的导电网络。此外,Zhang等^[47]利用聚氨酯纤维、MWCNTs、银纳米线和氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)依次复合,制备了一种全水环境可长期使用的可拉伸导电纤维(CSCF,直径约为30 μm,如图6(d)所示),在100%应变下, $\Delta R/R_0 \sim 0.1$ (如图6(e)所示);在50%应变下,循环拉伸次数>100 000次。表面SEBS涂层能够显著减少电流(在5 V时<1 μA)及银元素的泄漏,在涂层保护下,CSCF可以被组装成可拉伸电感线圈,并可应用于水下无线充电或信号传输等(如图6(f)所示)。利

用增强导电纳米材料(茚甲酸分子修饰的 MWCNT)与热塑性聚氨酯 (TPU) 基体间形成氢键, 提高了界面结合力。Chen 等^[48]将纳米材料均匀涂覆在氨纶表面, 获得弹性纤维应变传感器 (如图 6(g)

所示)。不仅具有较高的灵敏度 (如图 6(h) 所示, 灵敏度系数在 0~20% 应变范围内为 6.7, 在 170~200% 应变范围内可达 14 191.5) 和良好的稳定性 (>1 000 次), 在 0.01~1 Hz 的应变频率范围内有效

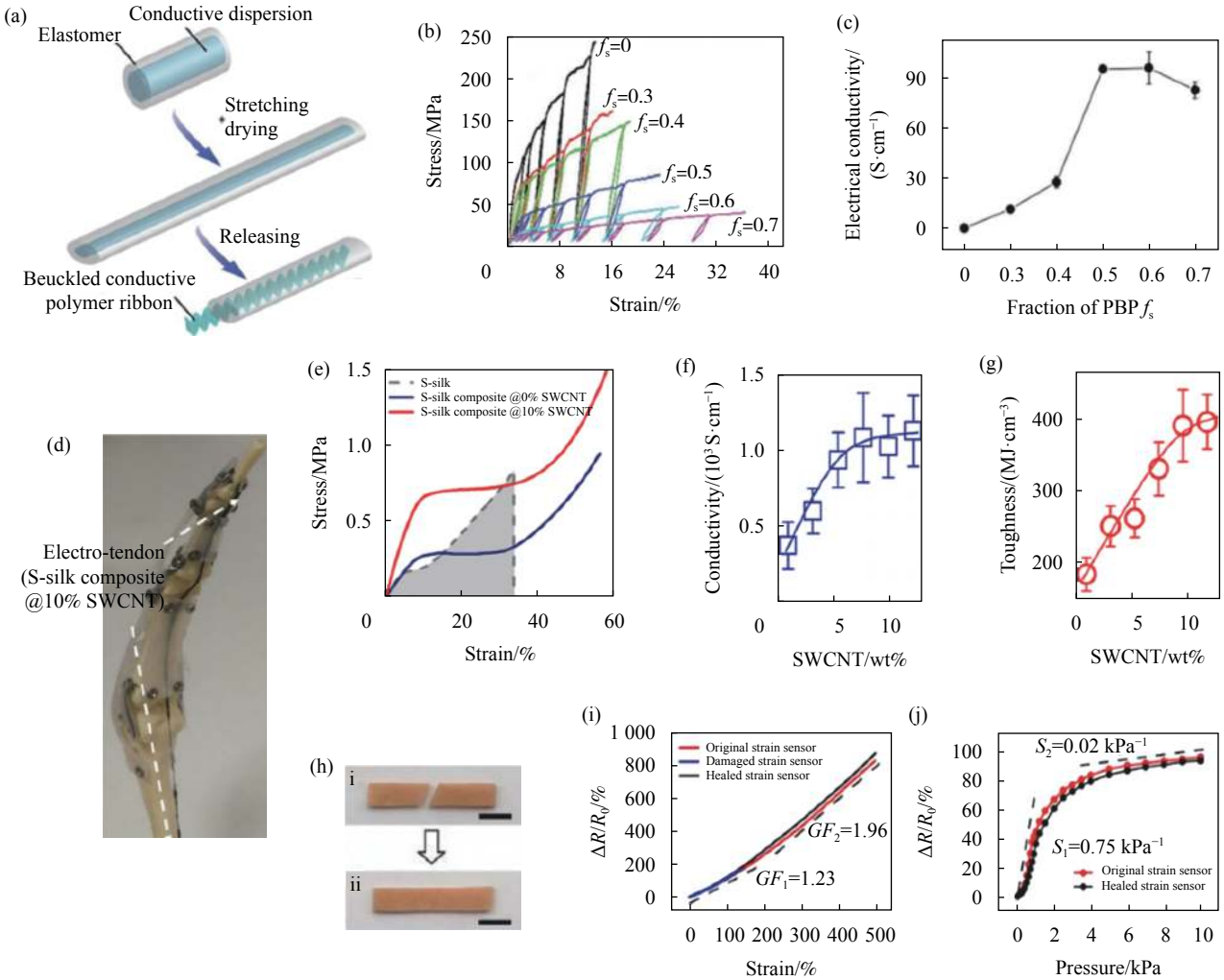


图 5 原理图介绍了如何应用预应变扣策略在热塑性弹性体 (TPE) 通道中获得折叠导电聚合物带 (a)、在增量循环加载/卸载过程中, 不同的聚硼硅氧烷 (PBP) 重量分数的 PEDOT/PSS/PBP 薄膜的拉伸应力与应变曲线 (b)、不同 PBP 重量分数下的自支撑 PEDOT/PSS/PBP 纤维的电导率 (c)^[37]; 一个置于硅基延伸器上的用 S-Silk 与 10% SWCNT 复合材料制备的 3D 打印机器人手指 (d)、三种材料的应力-应变曲线 (e), 灰色虚线曲线下的区域代表 S-Silk 的韧性、在达到 12.5wt% 饱和之前, S-Silk 复合材料的电导率和韧性随着 SWCNT 重量百分比的增加而增加, 最大的导电性和韧性分别为 1 077 S/cm 和 420 MJ/m³ (f)、(g)^[38]; 聚丙烯酰胺/聚丙烯酸-1.1% Fe³⁺/NaCl (PAAm/PAA-1.1% Fe³⁺/NaCl) 水凝胶被分为两段和完全自修复后的图片 (h)、破损和自修复条件下的 PAAm/PAA-1.1% Fe³⁺/NaCl 水凝胶基离子皮肤在不同应变下的相对电阻的变化 (i)、在原始和自修复条件下的 PAAm/PAA-1.1% Fe³⁺/NaCl 水凝胶基离子皮肤在不同压力下的相对电阻的变化 (j)^[39]

Fig. 5 Schematic presenting how prestrain-then-buckling strategy was applied to obtain a folded conductive polymer ribbon in a TPE channel (a), Tensile stress versus strain curve of PEDOT/PSS/PBP films with different PBP fractions during incremental cyclic loading/unloading (b), Electrical conductivity of self-standing PEDOT/PSS/PBP fibers at different PBP fractions (c)^[37]; Photograph of a 3D-printed robotic finger with an S-silk composite@10% SWCNT electro-tendon held in place by a silicone-based extensor (d), Stress-strain curves of natural spider silk (S-silk), spider silk with PEDOT:PSS@0% SWCNT (S-silk composite@0% SWCNT), spider silk with PEDOT:PSS@10% SWCNT (S-silk composite@10% SWCNT) (e), Area under gray dotted curve represents toughness of S-silk. Toughness is defined as the energy needed to break the silk, conductivity and toughness of the S-silk composite increased with increasing weight percent of SWCNT, before experiencing saturation at 12.5wt% (f), (g). The maximum conductivity and toughness achieved were 1 077 S/cm and 420 MJ/m³, respectively^[38]; Digital photographs of the PAAm/PAA-1.1% Fe³⁺/NaCl hydrogel being cut into two pieces (h), Relative resistance changes of the original, damaged, and healed PAAm/PAA-1.1% Fe³⁺/NaCl hydrogel based ionic skins as a function of strain of the hydrogels (i), Relative resistance changes of the original and healed PAAm/PAA-1.1% Fe³⁺/NaCl ionic skins as a function of pressure (j)^[39]

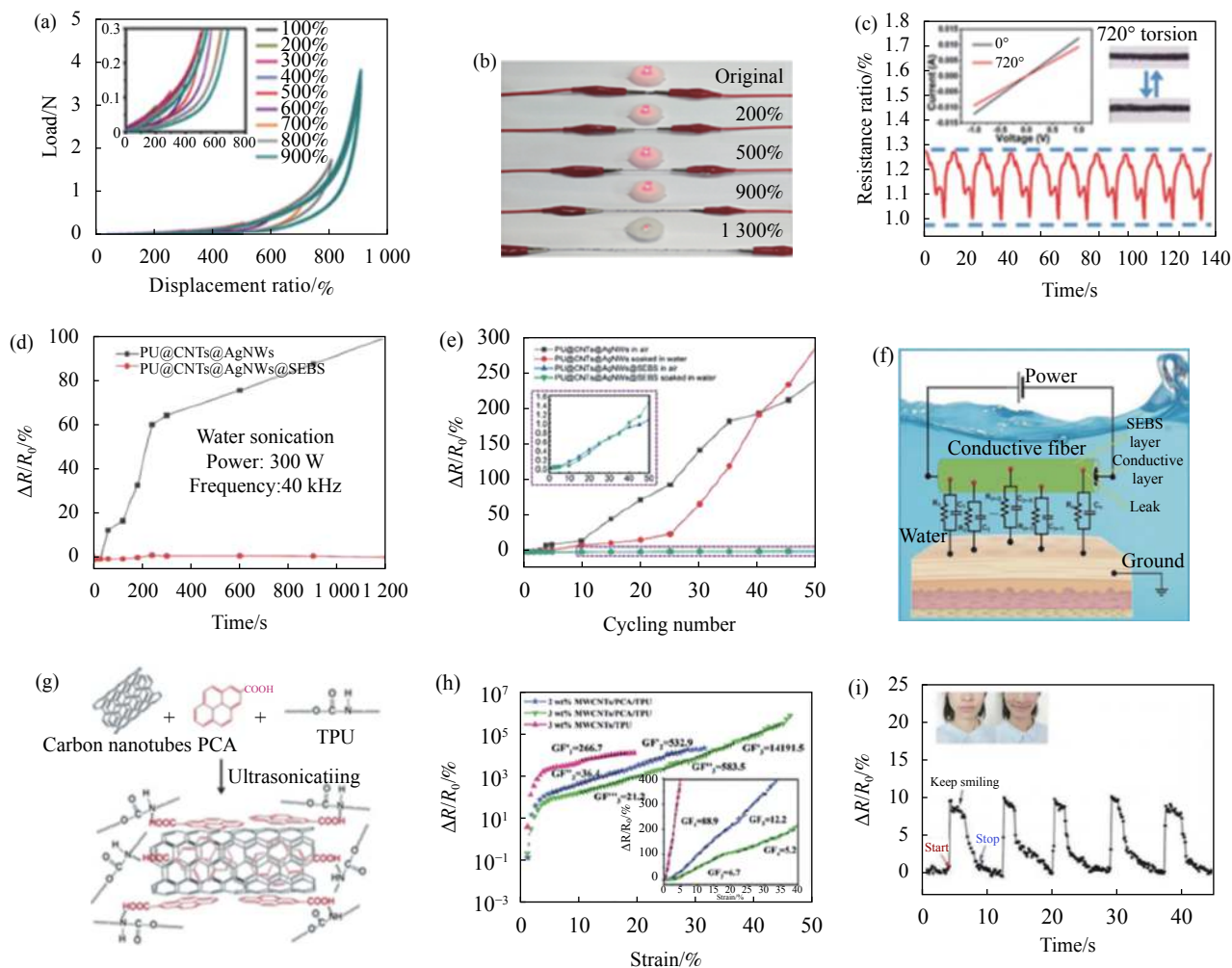


图6 不同应变下的负载-不负载曲线,表明碳纳米管/PU螺旋纱即使在900%拉伸下也具有良好可回收性能(a)、通过在拉伸过程中的LED灯显示出螺旋CNTs/PU纱具有良好导电性(b)、在720°扭转周期中的碳纳米管/PU螺旋线的电阻变化曲线,插图是与扭转变形相对应的电流-电压曲线(c)^[46];各种情况下SEBS层对可拉伸导电纤维(CSCF)的材料绝缘作用,监测水超声后SEBS的有无对芯鞘纤维的电阻变化(d)、在水和空气中50%应变下纤维的循环使用在水浸泡后,在水和空气中交替测试有和没有SEBS的芯鞘纤维的电阻变化,插图是矩形区域的放大图(e)、SEBS层对CSCF的导电绝缘效应用在水中的贴近皮肤的CSCF电路模型(f)^[47];聚合物与纳米管增强界面相互作用的示意图(g)、改性和控制样品纤维应变传感器的相对电阻变化随拉伸应变的变化,应变系数GF由曲线计算(h)、纳米复合涂层纤维传感器记录微笑时的相对电阻变化(i)^[48]

Fig. 6 Loading-unloading curves during different strains, showing a good recoverable property of CNTs/PU helical yarn even at 900% stretching (a), Resistance variation curves of CNTs/PU helical yarn during 720° torsion cycles. Insets are the current-voltage curves corresponding to the stretching, bending, and torsion deformation (b), Good conductivity of helical CNTs/PU yarn demonstrated by LED light during stretch proces (c)^[46]; Materials-insulation effect of SEBS layer on CSCF under various circumstances. Monitoring resistance change of core-sheath fibers with and without SEBS after water sonication (d), Cyclic use of fibers at 50% strain in water and air. Resistance change of core-sheath fibers with and without SEBS alternatively tested in water and in air after water soaking. Inset is zoom-in plots of the rectangular region (e), Conductivity-insulation effect of SEBS layer on CSCF. Circuit model of CSCF next to skin used in water (f)^[47]; A schematic diagram of enhanced interfacial interaction between polymer and nanotube (g), Relative resistance change of the modified and control sample fiber strain sensors as a function of tensile strain, GF is calculated from the curve (h), Recording of human motions(smiling) using the nanocomposite-coated fiber sensor (i)^[48]

监测应变频率变化。该传感器还成功应用于人体运动监测(如图6(i)所示),如关节运动、面部微表情和语音识别。由于其结构独特,碳纳米管的研究具有重大理论意义和潜在应用价值。

石墨烯是碳原子以 sp^2 杂化轨道组成正六边形呈蜂巢状晶格的二维无机纳米片层材料。石墨

烯的理论比表面积高达 $2\,600\text{ m}^2/\text{g}$,具有突出的导热性能($3\,000\text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$)和力学性能($1\,060\text{ GPa}$),及室温下较高的电子迁移率($15\,000\text{ cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$)^[49]。此外,其制备工艺从最早的机械剥离法逐渐发展出化学气相沉积法、氧化还原法、液相剥离法、晶体外延生长法等多种制备方法^[50]。由于石墨烯

比表面积大、电导率高，可以作为电极材料、传感器、储氢材料、吸波材料等^[51]。

Marriam 等^[52]通过湿法纺丝，采用聚苯乙烯类热塑性弹性体 SBS 为基材，多层石墨烯 (FLG) 为导电组分，制备柔性导电复合纤维，改性的 SBS-G 纤维对极性和非/低极性有机蒸气能够快速响应，如图 7(a)~图 7(b) 所示，不仅具有较高的电容性能 (78 F/cm^3)、能量损耗 (6.6 mWh/cm^3) 和功

率损耗 (692 mW/cm^3)，较好的柔弹性，且在 2 000 次拉伸循环后仍具有 94% 的电容保持率。为有机蒸汽传感器和光纤电源存储的制备提供了指导和改进方法。

Huang 等^[53]利用石墨烯/聚偏氟乙烯/聚氨酯 DMF 体系在水相的相分离过程，制备高分子纳米球修饰的石墨烯多孔网络纤维，如图 7(c)~图 7(d) 所示，其灵敏度因子值在 0%~5% 应变时为 51，在

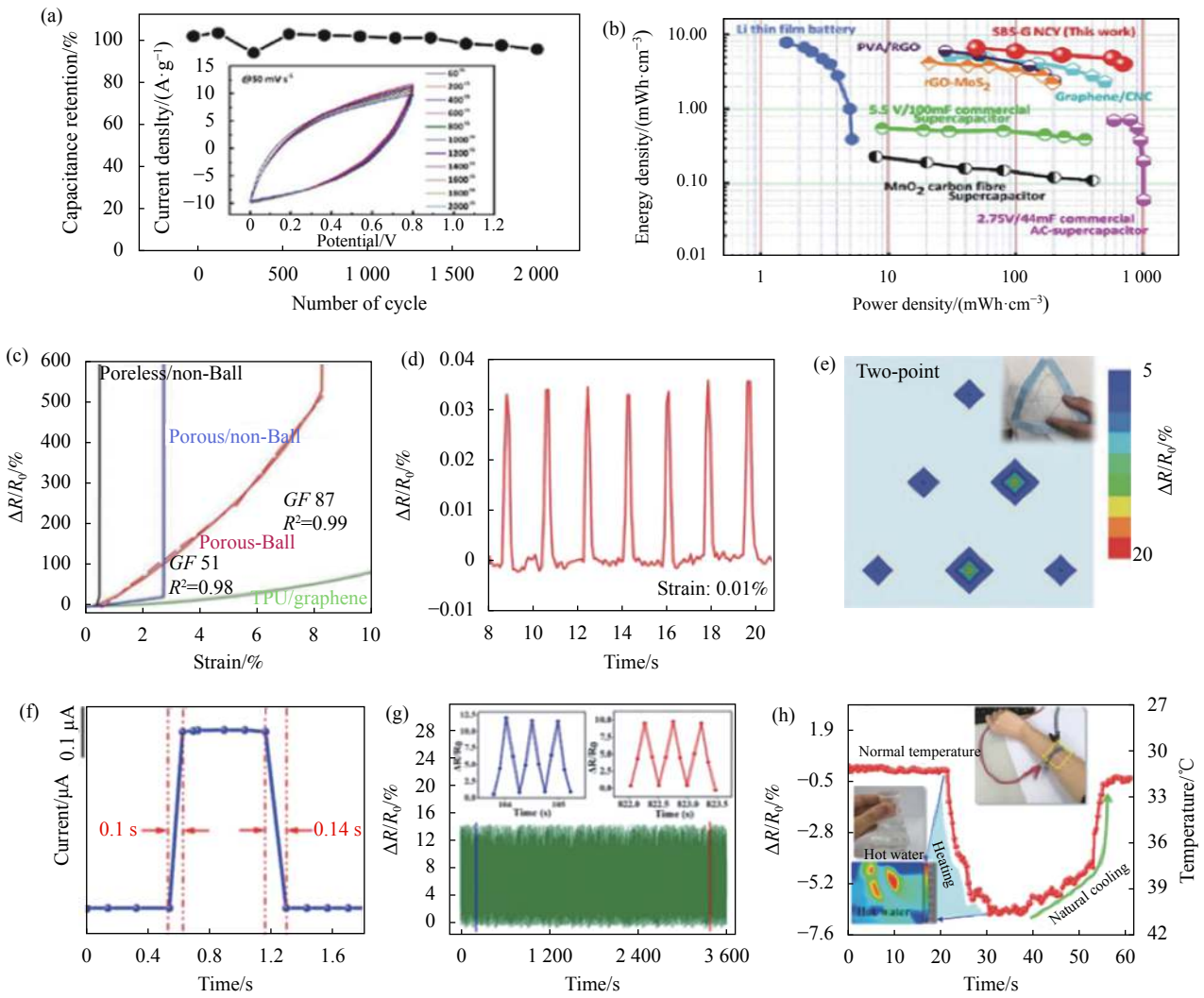


图 7 在扫描速率 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (嵌图) 通过 2000 次循环后导电纤维的电容保持能力 (a)、对比其它工作的能量和功率损耗 (b)^[52]、PGFs 的传感特性，无孔/无纳米颗粒、多孔/无纳米颗粒、多孔/纳米颗粒和 TPU/石墨烯控制 (绿色) 的应变系数 (c)、PGFs 的检测极限达到 0.01% (信噪比: 26 dB) (d)、两点触摸的电阻反射 (e)^[53]、在 5% 的阶跃应变下，G@MPPU10 光纤拉伸和释放的响应时间 (f)、频率为 2Hz 下的 G@MPPU10 光纤 (5 cm) 在 3 000 s 以上从 0% 应变到 10% 应变的稳定性，嵌图显示在 3 个连续输入的响应信号 (g)、在正常状态下和放置热水瓶 (60℃) 后前臂皮肤温度，嵌图是测试的光学图像，及把热水瓶放在前臂的红外图像 (h)^[54]

Fig. 7 Capacitance retention ability of conductive fiber across 2 000 cycles at scan rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Inset) (a), Ragone plot of device in comparison to other state-of-art devices in literature (b)^[52], Sensing properties of PGFs. Gauge factors for pore-less/nanoball-free, porous/nanoball-free, porous/nanoball (red), and TPU/graphene control (c), Testing limit of PGFs reaches 0.01% (SNR: 26 dB) (d), Resistance reflection of two-point touch (e)^[53]; Response time of G@MPPU10 fiber stretched and released at a step strain of 5% (f), Stability of a G@MPPU10 fiber (5 cm) from 0% strain to 10% strain over 3 000 s under a frequency of 2 Hz. The inset shows the response signal at 3 consecutive input (g), Forearm skin temperature at normal state and after putting of a thermos (60℃), insets are the optical image of testing, and the IR image when putting the thermos on the forearm (h)^[54]

5%~8% 应变时达到 87，同时传感器最低形变监测限达到 0.01%，最大拉伸循环>6 000 次。通过编织集成用于人体生理信号的监测(如图 7(e) 所示)，可满足可穿戴应变设备的应用需求。

Hu 等^[54]采用微流控纺丝技术，经石墨烯改性制备出多尺度无序多孔结构的聚氨酯弹性纤维(MPPU)，具有优异的拉伸和传感性能(如图 7(f)~图 7(g) 所示)，纤维独特的结构对人体红外辐射具有较高的透过率，使皮肤衣物间的微环境温度比同厚度棉织物至少低 2.5℃。兼具高应变系数和热阻系数(TCR)，如图 7(h) 所示，可用于监测体温、跟踪人体运动状态及收集心率等生理信号。且由石墨烯衍生出的氧化石墨烯、还原氧化石墨烯等，也有非常广阔的应用，如图 8(a)~图 8(b) 所示，Zhu 等^[55]通过静电纺设计制备了一种芯部是高压电系数的无机钛酸钡(BaTiO₃) 纳米颗粒，壳部是氧化石墨烯纳米片掺杂的聚偏氟乙烯(PVDF) 纤维为感应层，以柔性导电织物为电极层，以聚氨酯纤维薄膜为支撑层的电子皮肤。不仅具有很好的

耐久性(8 500 次拉伸循环)，且在 80~230 kPa 压力范围内，无机有机材料混合协同作用同轴结构提高了其灵敏度(10.89±0.5 mV·kPa⁻¹)，掺杂氧化石墨烯极大的极化了 PVDF，有效提高纤维压电活性，具有优异的传感性能，能与三维柔性曲面无缝紧密贴合，用以监测各种关节运动及运动的幅度和频率。特别是还原氧化石墨烯表面带有羟基和羧基等含氧基团，可以产生缺陷极化和电子偶极子弛豫等，作为吸波材料时可贡献介电损耗和少量的磁损耗^[56-57]。

由于二维平面结构限制传感器应用，Li 等^[58]提出利用溅射技术制备一种层层复合的一维芯鞘结构的纱线基传感器，以聚氨酯为芯，石墨烯纳米片/薄金膜/石墨烯纳米片(GNSs/Au/GNSs)为鞘，外包 PDMS 为防水层。经测试传感器具有极高的灵敏度(661.59)，石墨烯片层的滑移也为其提供了更广泛的测试范围，如图 8(c)~图 8(d) 所示，在 10 000 次拉伸测试循环中仍能保持力学性能。编织成手套或绷带能够精确的捕获不同穿戴者特有的指位

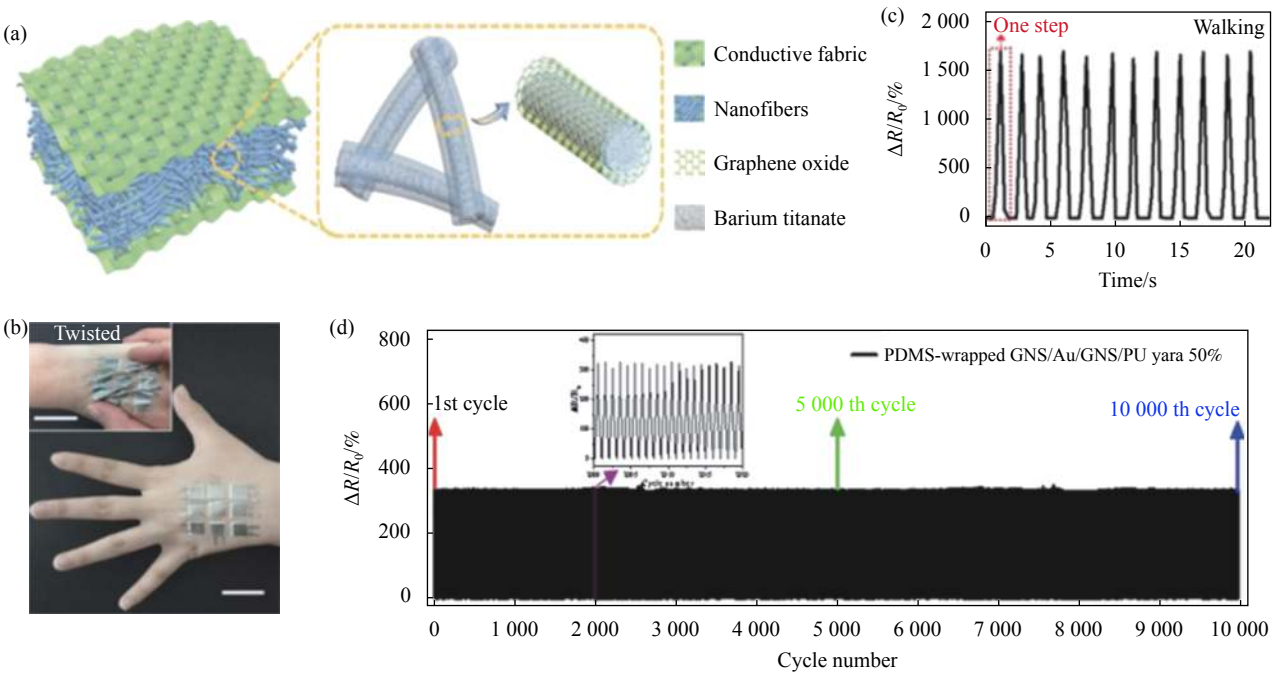


图 8 核壳压电纤维的组成及其结构 (a)、可以紧密黏附于人体皮肤上 (b)^[55]；在 10 000 次拉伸/释放循环中，施加应变为 50% 的 PDMS 包覆的 GNS/Au/GNS/PU 纱的相对电阻变化，嵌图为详细的相对电阻变化第 2 000 和 2 020 次拉伸/释放周期与第 1、5 000 和 10 000 次拉伸/释放周期之间的曲线 (c)、使用基于铝纺织绷带的应变传感器进行人体运动监测，行走的相对阻力变化 (d)^[58]。

Fig. 8 Schematic illustration of a single unit of electronic skins (a), Optical photograph of an electronic skin conformably attached on the back of hand (b)^[55], Relative resistance change of PDMS-wrapped GNS/Au/GNS/PU yarn during 10 000 stretching/releasing cycles with an applied strain of 50%; Inset figure records the detailed relative resistance change curves between the 2 000th and 2 020th stretching/releasing cycles and those of the 1st, 5 000th and 10 000th stretching/releasing cycles (c), Human motion monitoring by using the strain sensor based medical textile bandage. Relative resistance changes of walking (d)^[58]

和测试数值。

3.5 其他材料

MXene 是一类具有二维层状结构的金属碳化物和金属氮化物的无机化合物材料，其外形类似于片片相叠的薯片。MXene 材料的化学式为 $M_{n+1}AX_n$ ，其中 ($n=1-3$)，M 代表早期过渡金属，如 Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr 或者 Mo；A 通常代表第三主族和第四主族化学元素；X 代表 C 或 N 元

素^[59]。Ti₃C₂T_x 是目前研究最广泛的 MXene 材料，已涉及储能催化等多个领域。具有极佳的力学性能和导电性 (~10 000 S/cm)，表面有丰的官能团 (—O、—OH、—F)，被广泛作为电极材料应用在目前的导电纤维研究中。Seyedin 等^[60] 通过湿纺工艺，掺杂阈值约为 1.0wt% 的 MXene 与聚氨酯纤维形成同轴芯鞘结构的纤维 (如图 9(a) 所示)，能达到较大的应变 (152%) 和应变系数 (12 900) 及

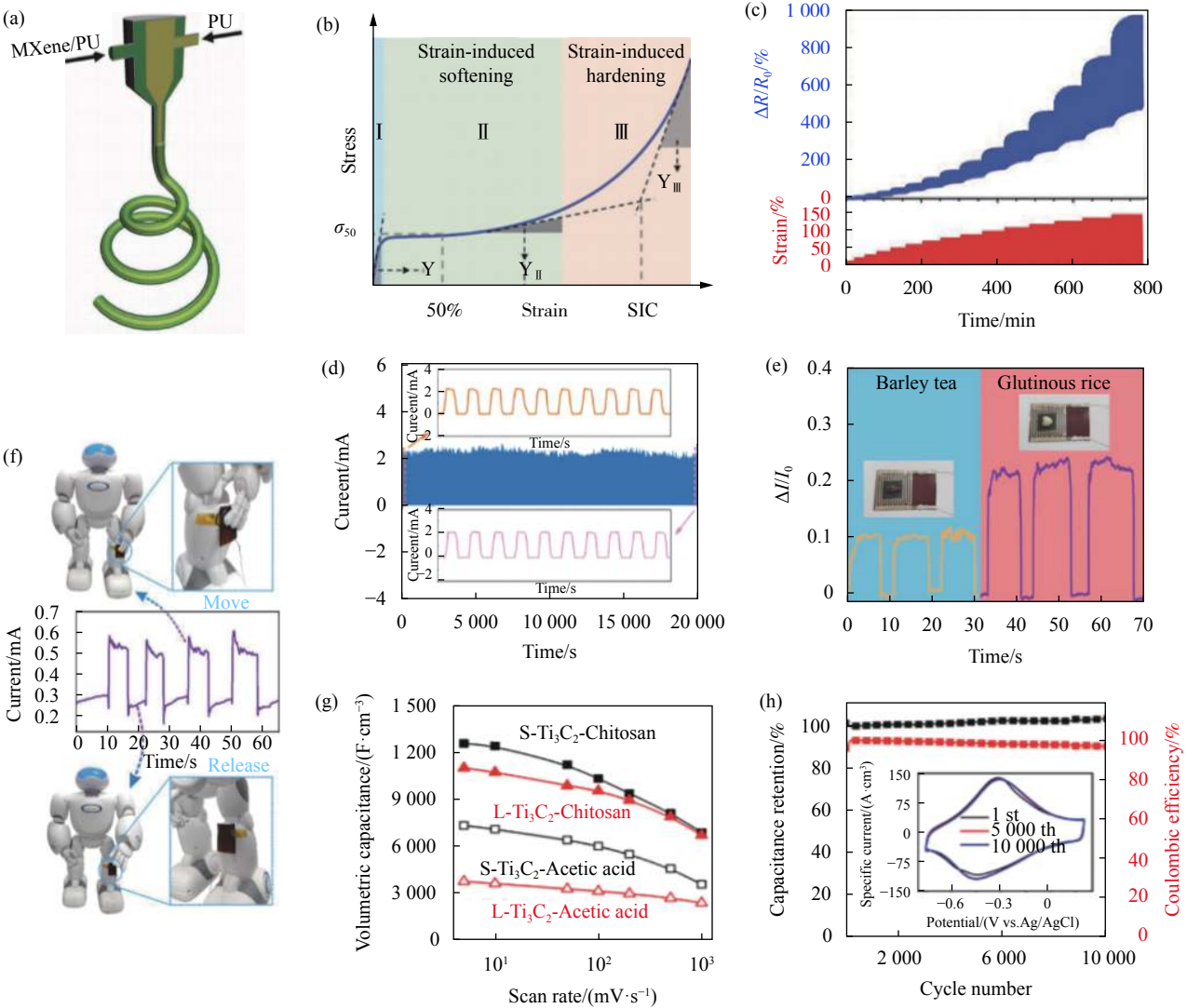


图 9 用 MXene/PU 护套和 PU 芯实现纤维的同轴纤维纺丝方法的示意图 (a)、MXene/PU 纤维在不同阶段应力-应变曲线的示意图 (b)、MXene/PU 同轴纤维在各种施加应变下的循环拉伸释放变形下的机电性能 (c)^[60]、压力循环测试表现出优异的循环稳定性 (d)、大麦茶 (4.4 Pa) 和米粒 (8.6 Pa) 小物体测试 (e)、检测机器人运动行为 (f)^[61]、不同扫描速率下液晶相 MXene 纤维体积电容的变化 (g)、壳聚糖浴中 S-Ti₃C₂ 纤维的循环稳定性 (扫描速率为 100 mV s⁻¹) (h)^[62]

Fig. 9 Schematic illustration of coaxial fiber spinning approach used to achieve fibers with MXene/PU sheath and PU core (a), Schematic illustration of various stages of stress-strain curves for MXene/PU fibers (b), Electromechanical properties of MXene/PU coaxial fiber under cyclic stretching-releasing deformation at various applied strains (c)^[60], Excellent cycle stability performance of device after 10 000 pressure cycling test under 3.36 kPa (d), Tiny object pressure provided by a grain of barley tea (4.4 Pa) and glutinous rice (8.6 Pa) (e), Photograph of pressure sensor assembled on a robot (Inset: Enlarged view of the sensing position) and detection of its response to the motion behavior (f)^[61], Changes in volumetric capacitance of LC MXene fibers at different scan rates (g), Cyclic stability of S-Ti₃C₂ fibers spun in a chitosan bath over 10 000 cycles (at a scan rate of 100 mV s⁻¹) (h)^[62]

很好的拉伸回复性(>1 000次),如图9(b)~图9(c)所示。集成MXene能有效地提高杨氏模量,在针织物状态下,手肘袖的传感应变高达200%,可用于人体运动的监测。此外,如图9(d)~图9(e)所示,Cheng等^[61]利用模版印刷工艺,在聚二甲基硅氧烷(PDMS)上喷涂MXene制备的柔性压阻传感器,不仅具有较高灵敏度(151.4 kPa^{-1})、快响应时间(<130 ms)和超低的压力监测极限(4.4 Pa),可承受大于10 000次拉伸循环,其随机分布微结构类似人的皮肤,可用于人体信号监测,定量监测压力分布等(如图9(f)所示)。

此外,如图9(g)~图9(h)所示,在无任何粘合剂添加剂稳定剂的条件下,Zhang等^[62]利用自组装液晶相水性MXene油墨通过湿法纺丝得到纤维,具有稳定导电性,其电导率可达 $7\,750\text{ S/cm}$,远高于目前的纳米基纤维,高体积电容($1\,265\text{ F/cm}^3$)也为其在纤维状超级电容器的应用提供可能,各方面性能都比其他MXene复合型纤维性能优异。未来可在储能电极和热舒适性织物的加热元件上发展研究和应用。

综上,在导电纤维的应用研究方面,对于重复使用性、耐久性、可编织性、灵敏度、导电性等都具有严格要求,相对来说,目前面世的大多数可穿戴电子器件以刚性为主,虽然也有一些被嵌入柔性纺织品中,但基于纺织物的可穿戴系统的实际应用总体上还处于研发阶段^[63]。相关研究极具启发性,但同时也极具挑战性。一方面,引入面向人类健康以智能纺织品为基础的系统,并在系统内部提供反馈或显示,在开发产品方面有很大的前景。如实时呼吸监测能为呼吸疾病的诊断与确诊患者及家属提供示警作用;智能腕带对人体的生理信号进行检测,可以为使用者提供大量的数据,通过对数据的分析,可应用在疾病的预防和临床的诊断。另一方面,也需要解决一些技术性问题,对于涂覆法,所得到的导电涂料的质量与其溶剂密切相关。如在涂覆过程中,湿润纤维的溶剂蒸发后涂层的连续性确定其导电性。其次,应尽量减少溶剂的黏度和沸点,以便于提高涂覆法的可操作性。但也存在由于溶剂的不均匀蒸发,导致导电网络的效果差的问题。

4 展望

在柔性智能可穿戴领域,导电纤维在其中起着重要作用,就像人体的神经系统,负责上传下

达,是柔性电子器件的重要组成部分。导电纤维可用在各种传感器、电容器、驱动器等电子元件的开发和集成上,不仅要满足最基础的稳定导电性,还需要具备作为柔性可穿戴纺织品材料的可拉伸回复性和舒适性等,及作为柔性电子器件的信号传输的稳定性、灵敏性及使用的耐久性等。尽管目前各类可穿戴柔性智能电子产品还处在早期的研发阶段,但将导电纤维与人们日常服装服饰集成将会是可穿戴电子器件的一大发展方向。未来在实现对柔性智能电子元件开发的基础上,进一步研发出高级的集成电子设备产品和应用等将会是柔性智能可穿戴领域下一步的发展方向,也将是助力未来纺织电子产品不断发展的前进动力。同时对于导电纤维,在可持续发展的大背景下,也需要考虑电子器件的可回收利用和可降解等环境友好的性能。作为柔性可穿戴智能纺织品的研究热点,未来导电纤维将会具有更为广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] OUYANG H, TIAN J, SUN G, et al. Self-powered pulse sensor for antidiastole of cardiovascular disease[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(40): e1703456.
- [2] LIU Y, PHARR M, SALVATORE G A. Lab-on-skin: A review of flexible and stretchable electronics for wearable health monitoring[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 9614-9635.
- [3] WANG C, XIA K, WANG H, et al. Advanced carbon for flexible and wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(9): e1801072.
- [4] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Electromagnetic response and energy conversion for functions and devices in low-dimensional materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(25): 1807398.
- [5] 王希昉, 曹茂盛. 特色研究报告: 低维电磁功能材料研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 18-28.
WANG X X, CAO M S. Low-dimensional electromagnetic functional materials[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 18-28(in Chinese).
- [6] 莫崧鹰, 何继超. 崭新电子纺织品技术的发展[J]. *纺织导报*, 2019(5): 34-41.
MO S Y, HE J C. Technological development of advanced electronic textiles[J]. *China Textile Leader*, 2019(5): 34-41(in Chinese).
- [7] ZOU Y, TAN P, SHI B, et al. A bionic stretchable nanogenerator for underwater sensing and energy harvesting[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2695.
- [8] LI J, LIU Q, HO D, et al. Three-dimensional graphene struc-

- ture for healable flexible electronics based on Diels-Alder chemistry[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(11): 9727-9735.
- [9] WANG C, HU K, LI W, et al. Wearable wire-shaped symmetric supercapacitors based on activated carbon-coated graphite fibers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40): 34302-34310.
- [10] MA T, GAO H L, CONG H P, et al. A bioinspired interface design for improving the strength and electrical conductivity of graphene-based fibers[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(15): e1706435.
- [11] LEE J, LLERENA ZAMBRANO B, WOO J, et al. Recent advances in 1 d stretchable electrodes and devices for textile and wearable electronics: Materials, fabrications, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(5): e1902532.
- [12] GONG S, LAI D T H, SU B, et al. Highly stretchy black gold E-skin nanopatches as highly sensitive wearable biomedical sensors[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2015, 1(4): 1400063.
- [13] DONG K, PENG X, WANG Z L. Fiber/fabric-based piezoelectric and triboelectric nanogenerators for flexible/stretchable and wearable electronics and artificial intelligence[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(5): e1902549.
- [14] 吴颖欣, 胡铨烨, 周筱雅, 等. 柔性可穿戴氨纶/聚苯胺/聚氨酯复合材料的应变传感性能[J]. *纺织学报*, 2020, 41(4): 21-25.
- WU Y X, HU Y Y, ZHOU X Y, et al. Strain sensing property of flexible wearable spandex/polyaniline/polyurethane composites[J]. *Journal of Textile Research*, 2020, 41(4): 21-25(in Chinese).
- [15] 吴佳奇, 李刚, 杨小平, 等. 耐高温碳纤维/双马来酞亚胺树脂复合材料制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(7): 1505-1512.
- WU J Q, LI G, YANG X P, et al. Preparation and properties of carbon fiber/bismaleimide resin composites with high heat resistance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(7): 1505-1512(in Chinese).
- [16] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 788-796.
- [17] WEN B, CAO M S, HOU Z L, et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites[J]. *Carbon*, 2013: 65 124-139.
- [18] BERGER C, SONG Z M, LI X B, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1191-1196.
- [19] LI Y H, ZHOU B, ZHENG G Q, et al. Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(9): 2258-2269.
- [20] 王明序, 许子傲, 葛明桥, 高强. 浅色导电纤维的发展及其最新应用[J]. *丝绸*, 2020, 57(1): 37-42.
- WANG M X, XU Z A, GE M Q, et al. Development of light-colored conductive fibers and their latest applications[J]. *Journal of Silk*, 2020, 57(1): 37-42(in Chinese).
- [21] LIAO X, DULLE M, SLIVA J, et al. A. High strength in combination with high toughness in robust and sustainable polymeric materials[J]. *Science*, 2019, 366(6471): 1376-1379.
- [22] ZHANG S, LIU H, YANG S, et al. Ultrasensitive and highly compressible piezoresistive sensor based on polyurethane sponge coated with a cracked cellulose nanofibril/silver nanowire layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(11): 10922-10932.
- [23] LIU H, LI Q, ZHANG S, et al. Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: A critical review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(45): 12121-12141.
- [24] XIE X, ZHAO M Q, ANASORI B, et al. Porous heterostructured MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacity for sodium-based energy storage devices[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 513-523.
- [25] SOUNDIRARAJU B, GEORGE B K. Two-dimensional titanium nitride (Ti_2N) Mxene: Synthesis, characterization, and potential application as surface-enhanced raman scattering substrate[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 8892-8900.
- [26] RAJAVEL K, KE T, YANG K, et al. Condition optimization for exfoliation of two dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$) [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(9): 095605.
- [27] LEVITT A, ZHANG J, DION G, et al. Mxene-based fibers, yarns, and fabrics for wearable energy storage devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000739.
- [28] YU L, PARKER S, XUAN H, et al. Flexible multi-material fibers for distributed pressure and temperature sensing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(9): 1908915.
- [29] YANG Z, ZHAI Z, SONG Z, et al. Conductive and elastic 3D helical fibers for use in washable and wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(10): e1907495.
- [30] PARK S, BAUGH N, SHAH H K, et al. Ultrastretchable elastic shape memory fibers with electrical conductivity[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(21): 1901579.
- [31] CHEN G, WANG H, GUO R, et al. Superelastic again composite fibers sustaining 500% tensile strain with superior electrical conductivity for wearable electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 6112-6118.

- [32] WOO J, LEE H, YI C, et al. Ultrastretchable helical conductive fibers using percolated Ag nanoparticle networks encapsulated by elastic polymers with high durability in omnidirectional deformations for wearable electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(29): 1910026.
- [33] LI H, DU Z. Preparation of a highly sensitive and stretchable strain sensor of MXene/silver nanocomposite-based yarn and wearable applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49): 45930-45938.
- [34] ZHU G J, REN P G, GUO H, et al. Highly sensitive and stretchable polyurethane fiber strain sensors with embedded silver nanowires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(26): 23649-23658.
- [35] LU Y, BISWAS M C, GUO Z, et al. Recent developments in bio-monitoring via advanced polymer nanocomposite-based wearable strain sensors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 123: 167-177.
- [36] FARRAJ Y, GROUCHKO M, MAGDASSI S. Self-reduction of a copper complex mod ink for inkjet printing conductive patterns on plastics[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(9): 1587-1590.
- [37] ZHOU J, TIAN G, JIN G, et al. Buckled conductive polymer ribbons in elastomer channels as stretchable fiber conductor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(5): 1907316.
- [38] PAN L, WANG F, CHENG Y, et al. A supertough electro-tendon based on spider silk composites[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1332.
- [39] ZHAO X, CHEN F, LI Y, et al. Bioinspired ultra-stretchable and anti-freezing conductive hydrogel fibers with ordered and reversible polymer chain alignment[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3579.
- [40] LEPAK-KUC S, MILOWSKA K Z, BONCEL S, et al. Highly conductive doped hybrid carbon nanotube-graphene wires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 33207-33220.
- [41] QIAO Y, WANG Y, TIAN H, et al. Multilayer graphene epidermal electronic skin[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 8839-8846.
- [42] CAI Y, SHEN J, GE G, et al. Stretchable $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/carbon nanotube composite based strain sensor with ultra-high sensitivity and tunable sensing range[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 56-62.
- [43] MA L, YANG W, WANG Y, et al. Multi-dimensional strain sensor based on carbon nanotube film with aligned conductive networks[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 165: 190-197.
- [44] ZHU L, ZHOU X, LIU Y, et al. Highly sensitive, ultrastretchable strain sensors prepared by pumping hybrid fillers of carbon nanotubes/cellulose nanocrystal into electrospun polyurethane membranes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12968-12977.
- [45] 刘素芹, 王松, 戴高鹏, 等. 复合碳纳米管增强纳米 Ag_2CO_3 的可见光催化活性和稳定性[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(11): 2121-2126.
- LIU S Q, WANG S, DAI G P, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity and stability of nano-sized Ag_2CO_3 combined with carbon nanotubes[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(11): 2121-2126(in Chinese).
- [46] GAO Y, GUO F, CAO P, et al. Winding-locked carbon nanotubes/polymer nanofibers helical yarn for ultrastretchable conductor and strain sensor[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3442-3450.
- [47] ZHANG Y, ZHANG W, YE G, et al. Core-sheath stretchable conductive fibers for safe underwater wearable electronics[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 5(1): 1900880.
- [48] CHEN Q, LI Y, XIANG D, et al. Enhanced strain sensing performance of polymer/carbon nanotube-coated spandex fibers via noncovalent interactions[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 305(2): 1900525.
- [49] 李绍娟, 甘胜, 沐浩然, 等. 石墨烯光电子器件的应用研究进展[J]. *新型炭材料*, 2014, 29(5): 329-356.
- LI S J, GAN S, MU H R, et al. Research progress in graphene use in photonic and optoelectronic devices[J]. *New Carbon Materials*, 2014, 29(5): 329-356(in Chinese).
- [50] 匡达, 胡文彬. 石墨烯复合材料的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(3): 235-246.
- KUANG D, HU W B. Research progress of graphene composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(3): 235-246(in Chinese).
- [51] ZHANG J, CAO Y, QIAO M, et al. Human motion monitoring in sports using wearable graphene-coated fiber sensors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 274: 132-140.
- [52] MARRIAM I, WANG X, TEBYETEKERWA M, et al. A bottom-up approach to design wearable and stretchable smart fibers with organic vapor sensing behaviors and energy storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(28): 13633-13643.
- [53] HUANG T, HE P, WANG R, et al. Porous fibers composed of polymer nanoball decorated graphene for wearable and highly sensitive strain sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(45): 1903732.
- [54] HU X, TIAN M, XU T, et al. Multiscale disordered porous fibers for self-sensing and self-cooling integrated smart sportswear[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 559-567.
- [55] ZHU M, LOU M, ABDALLA I, et al. Highly shape adaptive

- fiber based electronic skin for sensitive joint motion monitoring and tactile sensing[J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104429.
- [56] ZHAO S, GUO L, LI J, et al. Binary synergistic sensitivity strengthening of bioinspired hierarchical architectures based on fragmentized reduced graphene oxide sponge and silver nanoparticles for strain sensors and beyond[J]. *Small*, 2017, 13 (28): 1700944.
- [57] REN J, WANG C, ZHANG X, et al. Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide[J]. *Carbon*, 2017, 111: 622-630.
- [58] LI X, KOH K H, FARHAN M, et al. An ultraflexible polyurethane yarn-based wearable strain sensor with a polydimethylsiloxane infiltrated multilayer sheath for smart textiles[J]. *Nanoscale*, 2020, 12 (6): 4110-4118.
- [59] 董兰静, 张强, 蔡璋文, 等. 压力作用下 Cr_2AC 相(A=Si、Ge)的第一性原理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(5): 1343-1348, 1355.
- DONG L J, ZHANG Q, CAI Z W, et al. First principles study on Cr_2AC phases (A = Si, Ge) under pressure[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(5): 1343-1348, 1355(in Chinese).
- [60] SEYEDIN S, UZUN S, LEVITT A, et al. MXene composite and coaxial fibers with high stretchability and conductivity for wearable strain sensing textiles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(12): 1910504.
- [61] CHENG Y, MA Y, LI L, et al. Bioinspired microspines for a high-performance spray $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ mxene-based piezoresistive sensor[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 2145-2155.
- [62] ZHANG J, UZUN S, SEYEDIN S, et al. Additive-free MXene liquid crystals and fibers[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6 (2): 254-265.
- [63] SHI J D, LIU S, ZHANG L S, et al. Smart textile-integrated microelectronic systems for wearable applications[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(5): 1901958.