

纳米材料在柔性压阻式压力传感器中的研究进展 汤桂君 殷柯柯 原会雨 **Research progress of nanomaterials in flexible piezoresistive pressure sensors** TANG Guijun, YIN Keke, YUAN Huiyu

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230225.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于微结构的柔性压力传感器设计、制备及性能

Design, fabrication and performance of flexible pressure sensors based on microstructures 复合材料学报. 2021, 38(10): 3133-3150 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210520.004

基于膨胀石墨/聚二甲基硅氧烷复合材料的柔性压力传感器及加热除冰的应用

 $Flexible\ piezoresistive\ sensor\ and\ heating\ de-icing\ performance\ based\ on\ expanded\ graphite/polydimethylsiloxane\ composite$

复合材料学报. 2021, 38(2): 461-469 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200603.002

基于可膨胀微球/聚二甲基硅氧烷复合介电层的柔性电容式压力传感器

Flexible capacitive pressure sensor based on expandable microsphere/ polydimethylsiloxane composite dielectric layer 复合材料学报. 2021, 38(7): 2152–2161 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201110.005

胶原蛋白基纳米复合材料的性能及界面研究进展

Progress on properties and interface of collagen-based nanocomposites 复合材料学报. 2021, 38(6): 1691-1702 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210108.001

多壁碳纳米管界面传感器及其在纤维缠绕压力容器原位监测中的应用

Multi-walled carbon nanotube interfacial sensor and its application in in-situ monitoring of the filament wound pressure vessel

复合材料学报. 2020, 37(2): 336-344 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190417.004

纸基柔性导电复合材料的研究进展

Research progress of paper-based flexible conductive composite materials 复合材料学报. 2021, 38(8): 2446-2458 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210426.004



扫码关注微信公众号,获得更多资讯信息

纳米材料在柔性压阻式压力传感器中的 研究进展



汤桂君¹,殷柯柯²,原会雨^{*1,2}

(1.郑州大学 材料科学与工程学院,河南省高温功能材料重点实验室,郑州 450001; 2.河南省产品质量监督检验院,郑州 450047)

摘 要:随着柔性压力传感器在健康检测、电子皮肤和可穿戴电子设备等领域中的快速发展,制备出具有优 良性能的柔性压力传感器越来越迫切。纳米材料因其具有表面与界面效应、小尺寸效应及宏观量子隧道效应 的存在,从而可对柔性压力传感器的性能进行优化。基于纳米材料的压力传感器具有体积小、检测范围宽、 灵敏度高等优良性能,本文综述了近几年纳米材料在柔性压阻式压力传感器中的最新研究进展。 关键词:柔性压阻压力传感器:纳米材料:性能:优化:研究进展

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)07-3722-16

Research progress of nanomaterials in flexible piezoresistive pressure sensors

TANG Guijun¹, YIN Keke², YUAN Huiyu^{*1,2}

(1. Henan Key Laboratory of High Temperature Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Zhengzhou 450047, China)

Abstract: With the rapid development of flexible pressure sensors in the fields of health detection, electronic skin and wearable electronic devices, the research on fabrication of high-performance flexible piezoresistive sensors has become prevalent. The performance of flexible pressure sensors can be optimized by nanomaterials because of their surface and interface effects, small size effects and macroscopic quantum tunneling effects. Nanomaterials based pressure sensor has the advantages of small size, wide detection range and high sensitivity. In this paper, the latest research progress of nanomaterials in flexible pressure sensors in recent years is reviewed.

Keywords: flexible piezoresistive pressure sensor; nanomaterials; performance; optimization; research progress

传感器是将外界环境中的化学、物理或生物 等的刺激信号转变为电信号的器件。随着可穿戴 设备在健康检测等领域中的快速发展,对于传感 器的性能要求越来越高,传感器的研究逐渐向宽 检测范围、高灵敏度、快速的响应时间和良好的 稳定性等方向深入。压力传感器因其在电子皮肤、 触摸式柔性电子显示器、健康监测系统和工业机 器人等领域中具有巨大的应用潜力,从而受到广 泛的关注[1-2]。

压力传感器是指将待测物所受到的力转换为 电信号的一类传感器,根据其工作原理,压力传感 器通常可以分为以下4类:电容式^[3-4]、压阻式^[5-6]、 压电式^[7]和摩擦电式^[8]压力传感器。在这些类型 的传感器中,压阻式传感器因其易于制造、器件 结构简单和具有简单的读取机制等优点而被证明 在实际传感应用中很有前景^[9]。

TANG Guijun, YIN Keke, YUAN Huiyu. Research progress of nanomaterials in flexible piezoresistive pressure sensors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(7): 3722-3737(in Chinese).

收稿日期: 2022-12-01;修回日期: 2023-01-30;录用日期: 2023-02-16;网络首发时间: 2023-02-27 16:50:26 网络首发地址: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230225.001

基金项目:国家自然科学基金 (51902290);国家市场监督管理总局科技计划项目 (2021MK062)

National Natural Science Foundation of China (51902290); Science and Technology Program of the State Administration for Market Regulation (2021MK062)

通信作者:原会雨,博士,副教授,博士生导师,研究方向为新型纳米陶瓷粉体的制备、构效关系及应用开发 E-mail: hyyuan@zzu.edu.cn

引用格式:汤桂君,殷柯柯,原会雨.纳米材料在柔性压阻式压力传感器中的研究进展[J].复合材料学报,2023,40(7):3722-3737.

纳米材料与宏观材料相比,因其具有表面与 界面效应、小尺寸效应及宏观量子隧道效应的存 在,从而在力、电、磁和热等方面都表现出了奇 特的性质。在传感领域,零维纳米材料得益于其 超小尺寸、量子隧道效应、优异的导电性能和良 好的生物相容性从而在压力传感器中表现出出色 的传感性能^{10]}。一维纳米材料由于其固有的高纵 横比结构及优异的力学、电学和光学性能而具有 独特的优势,可用于构建压力传感器的导电网络^[11]。 二维纳米材料因其具有高的力学柔韧性、优良的 导电性和大的比表面积等特点,使其在压阻传感 器中得到了广泛的应用^[12]。

目前,关于压阻式压力传感器,包括柔性压 阻式压力传感器的优秀综述文章已有很多报道, 例如宋璐等[13] 重点综述了水凝胶和碳纳米材料等 柔性材料在可穿戴传感器中的研发进展及相关应 用; 胡苗苗等^[14] 重点总结了静电纺丝技术及静电 纺丝纤维在柔性压力传感器中的优势及研究进展: 于江涛等[15]从传感机制出发总结了不同的材料结 构在柔性压力传感器领域的应用: 李凤超等[16] 从 传感机制出发,从传感器性能优化的角度考虑对 柔性压阻式压力传感器的活性层材料种类和微结 构设计类型进行了总结,重点讨论了聚合物弹性 体、金属基材料、碳基纳米材料和导电聚合物等 活性材料; 虞沛芾等^[17]总结了薄膜压力传感器的 最新研究进展,重点讨论了不同合金材料、半导 体材料制成的传感器之间性能的差异并总结了相 关薄膜制备技术。纵观现有文献,以纳米材料为 传感材料进行重点总结现有研究进展的综述工作 却鲜见报道。而基于纳米材料的压力传感器具有 质量轻、成本低和易于微缩化等特点,有望成为 未来传感器的重要组成材料,因此本文重点总结 了以纳米材料为传感材料在柔性压阻传感器中的 研究讲展。

1 柔性压阻式压力传感器性能参数

压阻式传感器通过将压力变化转换为电阻变 化来工作的。柔性压阻式压力传感器的传感机制 主要有半导体能带结构变化理论、渗流理论、隧 穿效应和界面接触电阻变化机制^[16]。柔性压阻式 压力传感器性能的优劣需要通过一系列性能参数 来评估。除了压阻式传感器的普遍参数如传感范 围、灵敏度、响应/恢复时间和稳定性等^[18],还需 要考虑其变形性能,比如可拉伸性和可弯曲性。 灵敏度(S)指的是压阻传感器在特定电压条件 下的电阻或电流的相对变化随外加压力变化的斜 率,是描述传感器将压力转化为电信号能力好坏 的重要参数,其通常被定义为

$$S = \frac{\delta(\Delta R/R_0)}{\delta P}$$
(1)
$$S = \frac{\delta(\Delta I/I_0)}{\delta P}$$
(2)

其中:δ为数学符号,表示变数的变化;P为施加 在传感器上的压力;ΔR(ΔI)为电阻(电流)的变化 值;R₀(I₀)为没有施加压力时传感器电阻(电流) 的初始值。传感范围是指压力传感器电阻(电流) 的初始值。传感范围是指压力传感器可以在这个 压力范围下将压力转化为电信号。现如今,如何 平衡压力传感器的灵敏度和传感范围,使压力传 感器在一个宽的压力范围内有高的灵敏度仍是一 个难题。响应时间则是当压力传感器的电信号达 到稳定输出的90%所需要的时间。恢复时间是指 当卸掉外界压力后,传感器的电信号从稳定的输 出值到变为初始值所需的时间。稳定性要求压力 传感器在长时间、循环使用后仍能维持其传感能力。

柔性压阻式压力传感器通常是由基体材料、 电极、活性材料和导线所组成。基体材料主要是 为传感器提供良好的形变能力。文献中常见的基 体材料有聚二甲基硅氧烷 (PDMS)^[19]、聚对苯二甲 酸乙二酯 (PET)^[20]、聚酰亚胺 (PI)^[21]、热塑性聚氨 酯 (TPU)^[22]、海绵^[9]、气凝胶^[23]和纤维素纸^[24]等。 活性材料对压阻式压力传感器的性能起着关键作 用,通常材料本身具有良好的导电性能,例如金 属纳米颗粒^[25]、银纳米线 (AgNW)^[26]、MXene^[27]、 炭黑 (CB)^[28]、碳纳米管 (CNT)^[29]和还原氧化石墨 烯 (rGO)^[30]等。但也有例外情况,文献中最新报 道了利用绝缘的二维氧化钛纳米材料构建了压阻 传感器。通过将绝缘的不连续二维纳米片沉积在 电极上,从而将两电极分隔开构建了具有三明治 结构的超高灵敏度压阻传感器^[31]。

2 纳米材料在柔性压阻传感器中的应用

2.1 零维纳米材料

柔性压阻式压力传感器中应用最多的零维纳 米材料是金属纳米颗粒(银纳米颗粒(AgNPs)、金 纳米颗粒(AuNPs)和铜纳米颗粒(CuNPs)等)和炭 黑,图1展示了炭黑、纳米银、纳米铂等几类纳 米颗粒在柔性压阻式压力传感器中的应用^[32-34]。 化学还原和种子介导生长是金属纳米粒子常用的 合成方法。此外一些金属纳米颗粒还可以给予传 感器额外的功能,如纳米银颗粒对于特定的细菌、 真菌和病毒表现出灭杀性能。Bi等^[32]通过将 AgNPs附着在聚酰亚胺纳米纤维上,从而使传感 器具有了抗菌的性能。



AP — Animu paper
 图 1 零维纳米材料在柔性压阻式压力传感器中的应用: (a) 炭黑 (CB)
 纳米粒子^[33]; ((b), (c)) 金属银纳米粒子 (AgNPs)^[32]; ((d)-(g)) 金属铂
 纳米粒子 (PdNPs)^[34]

Fig. 1 Application of 0D materials in flexible piezoresistive pressure sensors: (a) Carbon black (CB) nanoparticles^[33]; ((b), (c)) Silver nanoparticles (AgNPs)^[32]; ((d)-(g)) Platinum nanoparticles (PdNPs)^[34]

纳米粒子材料由于其优异的导电性、比表面 积大和化学稳定性等优点,常被引入传感器柔性 基底或者传感器电极表面来提升传感器的性能。 其中,将纳米/微结构导电填料引入聚合物复合材 料中是提高压阻式压力传感器性能的方法之一, 利用纳米颗粒尖锐结构之间的量子隧道效应和应 力集中效应来提高传感器在低压下的灵敏度。 例如 Lee 等^[25] 通过使用 HAuCl₄·3H₂O 和 AgNO₃ 合 成了具有长尖峰的海胆形金属纳米粒子 (SSNPs)。 而 SSNPs 的形状和大小可以通过控制反应介质中 的 Au³⁺和 Ag⁺的比例来控制。通过将 SSNPs 和聚氨 酯 (PU) 的混合物旋涂到聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/氧化铟锡 (ITO) 基板上,再进行加热固化得 到 SSNPs-PU/ITO 薄膜,之后将薄膜放置在另一 块 PET/ITO 基板上,从而制得了 ITO/SSNPs/ITO 压阻传感器(图 2(a))。该传感器当没有受到压力 时, SSNPs 之间的距离太远从而无法通过电子电 荷形成导电路径。然而当传感器受到压力时, SSNPs 之间会相互靠近,此时由于 SSNPs 之间的

量子隧穿效应,电子可以从一个纳米粒子跳跃或 隊穿至下一个纳米粒子形成导电路径并且 SSNPs 上的尖峰可以显著增强纳米粒子之间的量子隊穿 效应, 使传感器表现出较出色的压力传感性能, 灵敏度达 2.46 kPa⁻¹。Kim 等^[34]将聚苯胺 (PANI) 在 SiO₂ 粒子表面进行氧化聚合,通过使用不同的 氧化剂来调整 SiO₂ 核上 PANI 壳的表面形态,从 而制得了具有海胆形状 (图 2(b)) 和球形状 (图 2(c)) 的 PANI/SiO。核壳纳米粒子。压力传感器是由导 电 PANI 装饰的 SiO。核壳纳米粒子和 TPU 粘合剂 组成的联锁双层膜组成的(图 2(d))。PANI/SiO₂颗 粒在室温下通过简单的喷涂工艺直接涂覆在电极 上,无需额外退火等任何复杂工艺。尖状/球形纳 米颗粒(海胆形颗粒的尖端比球形颗粒的平面承 受更高的应力集中,从而提高了灵敏度,而球形 颗粒的平坦表面防止了压阻变化的快速饱和)、传 感层之间的互锁结构 (如图 2(e) 所示, 传感层之 间的互锁结构使传感器具有较低的初始电流并且 两传感层之间在受到压力时可以产生更大变形)、 传感层内的孔隙(如图 2(f)所示,随着外部压力的 增加, 传感层内的孔隙会逐渐闭合, 孔隙中的纳 米颗粒之间也会相互接触从而产生新的导电路径), 这三者的共同作用使传感器在 0.008~120 kPa 的宽 线性响应范围内具有 17.5 kPa⁻¹ 的灵敏度。

Kim 等^[35] 通过将配体交换而得到的导电银纳 米晶体 (AgNCs) 用作金属组件,将合成的具有长 碳链的绝缘 AgNCs 用作绝缘组件,从而在金属 AgNCs 薄膜之上构建了部分覆盖且不连续的绝缘 AgNCs 薄膜,将金属/绝缘体混合纳米结构的薄膜 作为压阻传感器的传感层。如图 2(g) 所示纳米级 的间隔物使顶部和底部电极之间形成间隙,当传 感器没有受到压力时两电极之间相互分离,使传 感器具有很低的初始电流,当受到压力时,传感 器顶部电极发生变形与底部电极接触从而形成导 电路径。得益于纳米绝缘薄膜,所制备出的传感 器 相较于 同类的纳米 压阻式 压力传感器,在 5 kPa 下具有 2.72×10⁴ kPa⁻¹ 的超高灵敏度。表 1 展 示了基于不同零维纳米材料制备的压力传感器的 性能数据^[25, 32-37]。

2.2 一维纳米材料

金、银、铜纳米线和碳纳米管常被用于压力 传感器中,其中一维碳纳米管具有优异的各向异 性和良好的导电性,而且碳纳米管溶液有着良好 的化学稳定性,可以通过旋涂和浸涂等溶液处理



NPs—Nanoparticles; ITO/PET—Indium tin oxide/polyethylene terephthalate; EDT—1,2-ethanedithiol; PDMS—Polydimethylsiloxane
图 2 (a) 由海胆形金属纳米粒子 (SSNPs) 和聚氨酯 (PU) 组成的压力传感器的制造示意图^[25];基于聚苯胺 (PANI)/SiO₂ 纳米颗粒的压力传感器:
(b) 海胆形 PANI/SiO₂ 颗粒; (c) 球形 PANI@SiO₂ 颗粒; (d) 压力传感器的横截面 SEM 图像^[34]; (e) 联锁粗糙和多孔微结构在负载压力下的电流行为;
(f) 二元纳米颗粒之间的电流; (g) 基于银纳米晶体 (AgNCs) 的压力传感器的工作原理图^[35]

Fig. 2 (a) Schematic illustration for fabrication of a pressure sensor composed of sea-urchin shaped metal nanoparticles (SSNPs) and polyurethane (PU)^[25]; PANI@silica-based pressure sensor: (b) A sea-urchin-shaped PANI@silica particle; (c) A spherical PANI@silica particle; (d) Cross-sectional SEM image of the pressure sensor; (e) Current flow behavior of the interlocked rough and porous microstructure under loading pressure; (f) Current flow behavior of the interlocked rough and porous microstructure under loading pressure; (f) Current flow behavior of the interlocked rough and porous microstructure under loading pressure; (f) Current flow between binary nanoparticles^[34]; (g) Working principle diagram of pressure sensor based on silver nanocrystals (AgNCs)^[35]

技术沉积到柔性基底上,制备工艺非常简单。例 如,Chang等^[38]因单壁碳纳米管(SWNTs)具有高 力学和化学稳定性及可以系统地调整其所构成导 电网络的电导率,从而选择了SWNTs作为导电网 络材料。通过将SWNTs溶液旋涂在图案化的 PDMS基板上(图3(a)),之后将带有图案一面的基 板堆叠在包含金岛和电引线的印制电路板(PCB) 上制得了压力传感器。传感器在受到压力时具有 微结构的纳米导电网络与金岛之间的接触面积不 断增大,使导电网络与电极之间的接触电阻不断 降低,并且传感器的线性度随着金岛宽度的减小 而增加及随着电极上金岛数量的增加而增加。该 传感器具有大于 400 kPa 的超宽压力工作范围, 并且在 400 kPa 时可产生 0.06 kPa⁻¹的灵敏度。

[37]

500

| Table 1 Performance of flexible piezoresistive pressure sensors based on 0D materials | | | | | | | | |
|---|-------------------------|--------------------------|--|-----------------|-----------------|-------------|--|--|
| Material | Minimum detection/Pa | Maximum detection/kPa | Maximum sensitivity/kPa ⁻¹ | Response time/m | s Repeatability | Ref. | | |
| PET/PU-metal nanoparticles | 0.3 | 18 | 2.46 | 30 | 600 | [25] | | |
| Polyimide (PI)/AgNPs | 0.1 | 100 | 1 400 | 200 | 1 000 | [32] | | |
| Carbon black/paper | 1 | 30 | 51.23 | <200 | 3 600 | [33] | | |
| PANI-SiO ₂ | 8 | 120 | 17.5 | 90 | 6 000 | [34] | | |
| PDMS/AgNPs | 10 | 100 | 2.72×10^{4} | 100 | 7 000 | [35] | | |
| PI/AgNPs aerogels | -1.563×10^{4} | 69.25 | 6.9 | _ | 3 000 | [36] | | |

0.13

40

0.5

表1 基于零维纳米材料的柔性压阻式压力传感器性能



DCB—Dichlorobenzene; APTES—3-aminopropyltriethoxysilane

图 3 (a) 在微结构 PDMS 薄膜上形成单壁碳纳米管 (SWNTs) 纳米网络的示意图^[38]; (b) 基于聚乙烯亚胺-碳纳米管 (PEI-CNTs) 材料的柔性压阻式压力 传感器的传感机制^[39]; (c) 微结构 PDMS 薄膜上垂直排列的金纳米线 (v-AuNWs) 阵列生长过程示意图; (d) 基于 v-AuNWs/PDMS 传感器结构示意图^[40]

Fig. 3 (a) Schematics of procedures for forming single-walled carbon nanotubes (SWNTs) nanonetworks on selected locations of microstructured PDMS films^[38]; (b) Sensing mechanism of flexible piezoresistive pressure sensor based on polythylenimine-carbon nanotubes (PEI-CNTs) material^[39]; (c) Schematic of the growth process of vertically aligned gold nanowires (v-AuNWs) arrays on microstructured PDMS films; (d) Structure diagram of sensor

PET/PdNPs

Doshi 等^[39]采用了一种高效、可扩展的电泳 沉积工艺在室温下沉积碳纳米管,该工艺是基于 碳纳米管 (CNTs)的表面被聚乙烯亚胺 (PEI)功能 化,之后再加入冰醋酸将 PEI 功能化的 CNTs 分散 体的 pH 值调整至 6,使 PEI 质子化,形成带正电 的 CNTs 稳定分散体,使 CNTs 能在直流电场下沉 积,在纤维表面形成均匀、致密的 CNTs 薄膜, 从而制造了基于 PEI-CNTs 纳米材料的纺织品压力 传感器。该压力传感器的压力检测范围最高可达 4×10⁴ kPa,这是由于传感器最初在低压下时,主 要是由纤维之间的相互接触形成导电路径使接触 电阻不断降低,而在高压下时纤维表面的 CNTs 导电网络会被压缩从而产生压阻效应 (图 3(b)), 这两种机制的共同作用极大地增加了该传感器的 压力检测范围。

Zhu 等^[40]使用了种子介导生长方法成功在具 有金字塔微结构的 PDMS 薄膜上制备了金纳米线 (AuNWs) 微阵列 (图 3(c))。之后将 AuNWs/PDMS 微阵列薄膜贴合到叉指电极上组装得到了压力传 感器 (图 3(d))。当压力传感器受到压力时, PDMS 薄膜上的金字塔微阵列会迅速变形,使纳米导电 网络与底部电极之间的接触面积不断增大,接触 电阻不断降低直至接触面积达到饱和。该压力传 感器的压力检测范围为 0~3 kPa,灵敏度为 23 kPa⁻¹ 且具有良好的稳定性 (10 000 次的负载循环)。

Ha 等^[41] 使用模板法制备了 PDMS 微柱阵列基 板,之后使用水热法在 PDMS 微柱阵列上生长了 氧化锌纳米线 (ZnO NWs),这种水热法可以低成 本、大面积和低温下在任意表面的柔性聚合物基 材上制备可以精确控制尺寸的 ZnO NWs 阵列。为 了提高 ZnO NWs 阵列的导电性,在 ZnO NWs 阵 列表面镀上了 Pt。再将两块 ZnO NWs/PDMS 微柱 阵列基板面对面组装得到了压阻传感器。该压阻 传感器基于分层的 ZnO NWs 阵列与连锁几何结构, 使传感器在受到压力时会导致互锁的 ZnO NWs 之 间的接触面积发生变化,从而改变接触电阻。此 外 PDMS 微柱阵列上 ZnO NWs 的分层结构提供 了大表面积可以引起接触电阻很大的变化。该 传感器具有灵敏度 6.8 kPa⁻¹ 和超快的响应时间 (<5 ms), 最小检测压力为 0.6 Pa。ZnO NWs 的高 力学柔韧性允许互锁的 ZnO NWs 重复弯曲,从而 使压力传感器在1000次循环测试后仍具有较好 的稳定性。

Song 等^[42] 通过将羊毛纱线 (Wool yarns) 先后 浸入预交联聚氨酯 (Pre-PU) 和银纳米线 (AgNWs) 悬浊液中进行涂覆处理,而后将复合纱线在 60℃ 下加热 12h 并等离子处理后制得了负载有 AgNWs 的压力传感器。PU一方面作为粘结剂将 AgNWs 和纱线粘结在一起,从而赋予了羊毛纱线导电性, 另一方压力传感器因 PU 的加入具有了自修复的 功能,延长了使用寿命。压力传感器因羊毛纱线 的柔韧性和表面不规则性、PU 的粘结性和自修复 性、AgNWs 的高导电性和力学稳定性,表现出良 好的稳定性 (5 000 次的负载循环)。

静电纺丝是一种简单成熟的制备工艺,从而 被广泛应用于制备纳米结构功能器件。Luo 等^[43] 使用静电纺丝制备了绝缘的聚乙烯醇纳米线 (PVA NWs)。再通过将 PVA NWs 作为具有褶皱结构的 聚呲咯 (PPv) 薄膜与 ITO/PET 电极之间的接触间 隔制造了高灵敏度的压力传感器。当传感器受到 外界压力时, 聚呲咯薄膜发生了形变, 克服了 PVA NWs 的隔离作用, 使聚呲咯薄膜的内部和聚 呲咯薄膜与 ITO/PET 电极之间的导电路径大幅增 加。传感器的性能在 0~0.17 kPa 的压力范围下的 灵敏度为 109.9 kPa⁻¹, 0.5~2 kPa 的灵敏度为 228.5 kPa⁻¹, 5~9 kPa 的灵敏度为 11.9 kPa⁻¹。该压 阻传感器的最低检测压力为 2.97 Pa 且有着良好的 稳定性(10000次的负载循环)。表2总结基于一 维纳米材料构建的柔性压阻式压力传感器的传感 性能[21,38-44]。

2.3 二维纳米材料

二维材料因其具有较强的力学性能、较大的 比表面积和可调的电学性能是发展压阻式压力传 感器的重要传感材料。二维纳米材料具有超薄的 平面结构、较大的比表面积和由于电子/空穴被限 制在原子厚度的超薄结构中,能对周围环境做出 快速响应的优点,从而能够满足压阻式压力传感 器对于高灵敏度和宽压力感应范围的性能要求。 因此,二维纳米材料在压阻式压力传感器的发展 中得到广泛的研究,表3总结了常用的几类二维 纳米材料在柔性压阻式压力传感器中的应用及传 感器的相关性能^[20,31,45-53]。

石墨烯因其具有优异的导电性能、表面积、 力学性能和非常高的载流子迁移率,从而被广泛 的应用于压阻式压力传感器中。Pang等^[45]通过 将 PDMS 涂覆在砂纸上以获得了具有微图案化的 柔性基板。将基板浸涂氧化石墨烯 (GO) 后,在施 加高温以还原 GO 得到了良好导电性的 rGO 作为 导电填料。最后,使用面对面封装来制备了具有 不同粗糙度表面的压力传感器。该压力传感器在 没有压力加载的情况下,两传感层之间的接触很 少,但是当传感器受到轻压力时,顶部和底部传 感层之间的间隙就开始急剧减小,接触电阻急剧 下降,在受到重载时传感层上的细微峰将进一步 接触使接触电阻再次降低,传感器的工作机制如 图 4(a)~4(c)所示。具有随机分布棘突微结构的石 墨烯压力传感器在 0~2.6 kPa 的宽线性范围内的灵 敏度为 25.1 kPa⁻¹。

表 2 基于一维纳米材料的柔性压阻式压力传感器性能 Table 2 Performance of flexible piezoresistive pressure sensors based on 1D materials

| Material | Minimum detection/Pa | Maximum detection/kPa | Maximum sensitivity/kPa ⁻¹ | Response time/m | s Repeatability | Ref. |
|---|-------------------------|--------------------------|--|-----------------|-----------------|-------------|
| PDMS/CNTs | _ | 3 000 | 5.66×10 ⁻³ | 300 | 1 000 | [21] |
| PDMS/SWNTs | 120 | 400 | 0.06 | 23 | 10 000 | [38] |
| Fiber/CNTs | 2 500 | 4×10^{4} | 50 | _ | 550 | [39] |
| PDMS/AuNWs | _ | 3 | 23 | <10 | >10 000 | [40] |
| PDMS/ZnO NWs | 0.6 | 13.1 | 6.8 | <5 | 1 000 | [41] |
| AgNWs/polyurethane/wool yarn | 5 | 2 | 0.69 | 28 | 5 000 | [42] |
| PET/ITO/polyvinyl alcohol nanowire/polypyrrole (PPy) | 2.97 | 9 | 228.5 | 66.8 | 10 000 | [43] |
| Sponge/CNTs | 100 | 100 | 4 015.8 | 120 | 5 000 | [44] |

表 3 基于二维纳米材料的柔性压阻式压力传感器性能

| Table 3 | Performance of flexible | piezoresistive | pressure sensors | based on 2D materials | |
|---------|-------------------------|----------------|------------------|-----------------------|--|
| | | | | | |

| Material | Minimum detection/Pa | Maximum detection/kPa | Maximum sensitivity/kPa ⁻¹ | Response time/ms | Repeatability | Ref. |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|--|------------------|---------------|---------------------|
| PET/MXene/polyacrylonitrile | 1.5 | 7.7 | 104 | 30 | 10 000 | [20] |
| PET/ITO/2D titanate | 230 | 0.4 | 7.2×10^{6} | 100 | 500 | [31] |
| PDMS/reduced graphene oxide (rGO |) 16 | 2.6 | 25.1 | 120 | 3 000 | [45] |
| PDMS/graphene | 1.8 | 40 | 1 875.53 | 0.5 | 15 000 | [46] |
| PET/graphene | _ | 200 | 10.39 | 11.6 | 1 100 | [47] |
| PDMS/MXene | 4.4 | 15 | 151.4 | 125 | 20 000 | [48] |
| Cotton fabric/MXene | 225 | 160 | 5.3 | 50 | 1 000 | [49] |
| PDMS/MXene | 17 | 800 | 1 104.38 | 100 | 3 000 | [50] |
| Tissue papers/MoSe ₂ | 1 | 100 | 18.42 | 110 | 200 | [51] |
| Paper/SnSe ₂ | _ | 100 | 1.79 | _ | 5 000 | [<mark>52</mark>] |
| PDMS/Au/Au/SnSe ₂ | 0.82 | 38.4 | 433.22 | 0.09 | >4 000 | [53] |

He 等^[46] 通过使用机械剥离的方法从石墨中剥 离出了石墨烯纳米片,通过将石墨烯纳米片转移 到具有表面微结构的 PDMS 基体上,再将具有微 结构一面的基体组装到 PI/Au 电极上作为压阻传 感器。所组装的传感器具有较大的线性检测范围 (1~40 kPa),该压力传感器相较于同类传感器具有 较高的灵敏度 (1.04~1 875.53 kPa⁻¹),如表 3 所示。 Yue 等^[47] 通过使用原位化学还原方法和还原剂维 生素 C 制备出了具有蓬松层状结构的石墨烯薄膜 (GF),之后将 GF 放在两个条形泡沫镍电极之间, 再用 PET 薄膜封装组装成了压力传感器。在传感 器没有受到压力时,石墨烯薄膜的表面起伏结构 和橫截面蓬松的层状结构会将两电极撑起一定的 高度,使传感器具有较高的初始电阻。一旦施加 压力后使 GF 表面的起伏减弱,GF 和电极的接触 面积会显著增加,同时 GF 内部的间隙也会减小, 在这两种因素的同时作用下传感器的电阻将会急 刷降低。该压力传感器在 0~2 kPa 的压力范围内 具有 10.39 kPa⁻¹的灵敏度和高达 200 kPa 的超宽工 作范围。

MXene 是一种新型 2D 纳米材料,其通常是 通过从前驱体 (MAX 相) 中选择性刻蚀 "A" 层来 制备的,可以用公式 Mn_{n+1}X_nT_x来表示,其中 M 表示早期过渡金属,X表示碳或氮,T_x表示—OH、



 $R_{\rm i}$ —Intrinsic resistance of the interdigital electrode; $R_{\rm s}$ —Resistance of the increased conductive paths under light loading; $R_{\rm b}$ —Resistance of the increased conductive paths under heavy loading; $R_{\rm h}$ —Resistance in the hole; $R_{\rm c1}$ —Resistance of contact interfaces; $R_{\rm c2}$ —Resistance of cracks in the rGO

图 4 随机分布棘微结构 (RDS) 石墨烯压力传感器的工作机制:对应于 卸载初始状态 (a)、轻载 (b) 和重载 (c) 的电路模型的示意图^[45];基于微 棘状 MXene 的传感器的传感机制:微棘传感器在原始状态 (d)、轻载 (e)、重载 (f) 和恢复 (g) 条件下的原位横截面 SEM 图像和相应的微观结 构模型^[48]; (h)装置结构示意图; (i) 压力传感器工作原理示意图^[31]

Fig. 4 Working mechanism of the random distribution spinosum (RDS) graphene pressure sensor: Photographs and schematic illustrations of circuit models corresponding to initial state of unloading (a), light loading (b), and heavy loading (c)^[45]; In situ cross-sectional SEM image and corresponding microstructural models of the microspinous sensor in the original state (d), under light loading (e), heavy loading (f), and

recovery (g)^{[48]}; Device structure (h) and working principle (i) of the $pressure\ sensor^{[31]}$

一F和=O。MXene 因具有丰富的化学和可调节的 表面终端、优良的金属导电性和良好的表面亲水 性,作为压阻传感器的活性层展现出了巨大的潜 力^[48]。Cheng等^[48]通过砂纸模板制得了具有仿生 微棘微结构的 PDMS 基体,之后采用热喷涂的方 法将由刻蚀制得的高导电性的 MXene 纳米片均匀 沉积在具有微结构 PDMS 的表面。将 PDMS 具有 微结构的一面放置在叉指电极上,再用聚乙烯 (PE)进行封装制得了压力传感器。该压力传感器 在初始状态下,PDMS 与电极之间只有少量的接 触点形成导电路径 (图 4(d)),当传感器受到较小 压力时 PDMS 上相对较大的微棘与电极之间的接 触面积会快速增加从而显著增加导电路径的数量 (图 4(e))。随着压力的增大,PDMS 上较小的微棘 也会与电极发生接触导电路径不断增多(图 4(f))。 该传感器在 0~4.7 kPa 和 4.7~15 kPa 的压力范围内 分别具有 151.4 kPa⁻¹和 33.8 kPa⁻¹的灵敏度。

Zheng 等^[49] 通过使用浸涂的方法制得了导电 的 MXene/棉织物,将 MXene/棉织物夹在 PDMS 薄膜和叉指电极之间组装成了压阻式压力传感器。 由于棉织物中有着丰富的羟基, 使 MXene 纳米片 可以很好地粘附在缠结的纤维网络上,从而构建 出有效的导电网络。当对传感器施加压力时,导 电棉织物与叉指电极之间的接触面积显著增加, 构建了许多新的导电路径从而降低了导电织物与 电极之间的接触电阻。同时,棉织物内部的导电 纤维之间也发生了接触,从而导电织物本身电阻 也会降低。得益于棉织物优异的柔韧性和三维多 孔结构及 MXene/棉织物特殊的夹层结构, 使该传 感器在在 0~1.30 kPa 的压力范围内具有 5.30 kPa⁻¹ 的灵敏度和高达 0~160 kPa的压力传感范围。 Xiang 等^[50]将 MXene 进行碱处理后得到了具有 3D 起皱结构的碱化 MXene(Alk-MXene), 通过将 MXene 和以纱布作为模板而得到的具有表面微结 构的 PDMS 基体结合起来得到了 Alk-MXene/PDMS 薄膜。将 Alk-MXene/PDMS(NM-PDMS) 薄膜用氰 基丙烯酸酯粘合剂固定在柔性电极上,得到 Alk-MXene/PDMS 压阻传感器。PDMS 基板上的微结 构和起皱化的 MXene 相结合后, 使传感材料之间 的接触点数量大大的增加, 使压力传感器具有 95.26~1 104.38 kPa⁻¹的高灵敏度、0~800 kPa的宽 压力传感范围、较低的压力检测下限(17 Pa)、较 快的响应时间(100ms)和良好的循环稳定性(3000 个循环, 300 kPa), 如表 3 所示。

二维过渡金属硫化物纳米材料 (2D-TMDCs) 因其具有很高的化学和环境稳定性、独特的能带 结构和适中的载流子迁移率而被用作压阻传感器 中的活性材料^[12]。Pataniya等^[51]因层状过渡金属 硫化物 (TMDCs) 层间的弱范德华键合,从而使用 简单的液相剥离方法制备了 MoSe₂纳米片,之后 将纤维素纸反复浸涂于 MoSe₂想深中,使 MoSe₂附着于纤维素纸上。压力传感器是通过将 5张 MoSe₂装饰纸一张一张地堆叠,之后使用导 电和黏性银浆将两个银电极黏合在顶纸和底纸上 而成的。得益于纤维素纸的多孔结构和微小褶皱 使器件由于纤维素纸之间电接触差而具有很高的 初始电阻。当对器件施压时纤维素纸内部微孔和 表面褶皱被压缩,相邻 MoSe₂纳米片之间相互接触产生新的导电路径,纤维纸本身电阻降低。并 且器件受到压力后纤维素纸之间的接触面积也得 到了增加,从而使纤维素纸之间的接触电阻降低。 此外该传感器具有极好的环境稳定性,这得益于 MoSe₂纳米片的高化学和环境惰性。该传感器具 有 18.42 kPa⁻¹的灵敏度和 0.001~100 kPa 的宽压力 监测范围。

二维氧化物纳米材料通常是半导体甚至是绝 缘的,柔韧且高度稳定⁶⁴。它们可以通过很多种 方法来形成单层纳米片薄膜,例如 Langmuir-Blodgett (LB) 沉积^[31]和旋涂法^[55]。二维氧化物有希 望成为制备高灵敏度压力传感器的候选材料之一。 Liu 等^[31] 采用 LB 沉积的方法在 ITO/PET 基板上沉 积了一层不连续的二维氧化物薄膜。之后使用 ITO/PET 基片和纳米薄膜包覆 ITO/PET 基片,在 聚酰亚胺胶带的辅助下组装成三明治结构的压力 传感器器件(图 4(h))。中间层的二维氧化物薄膜 将两电极分隔开,在传感器没有受到外界压力的 作用时, 传感器两电极是分开的从而不导电。当 传感器受到外界压力时,两电极发生形变,从不 连续的二维氧化物薄膜的缝隙中相互接触, 随着 压力的不断增加,两电极之间的接触面积不断增 大直至饱和(图 4(i))。得益二维氧化物绝缘薄膜超 薄的厚度,该柔性压阻式压力传感器灵敏度远超 于其同类型的传感器,最高可达 $7.2 \times 10^6 \text{ kPa}^{-1}$ 。

2.4 复合纳米材料

在压力传感器受到外界的压力时,单一纳米

材料构建的导电网络通常存在不足, 传感器性能 具有很大提升空间。例如石墨烯有着优良的力学 性能和电学性能, 但是其层间接触电阻较差和在 制备过程中会形成一些缺陷, 从而在传感器中表 现出不够理想的导电性。银纳米线有着优异的导 电性能和力学柔韧性, 但是银纳米线较容易被氧 化, 一旦被氧化, 压阻传感器的性能就会大大减 弱。如果将这两种纳米材料结合到一起去构建导 电网络, 那么它们各自本身的缺陷都会得到弥补。 rGO 对银纳米线的表面进行覆盖, 一方面弥补 rGO 本身导电性不足的缺点, 另一方面银纳米线 得到了很好的保护避免了被空气氧化, 从而提高 了传感器的性能^[30]。表4总结了复合纳米材料在 柔性压阻式压力传感器中的应用和相关性能^[28-30,56-66]。

Cao 等^[28] 以丝瓜海绵 (LS) 为骨架,将海绵浸涂在有炭黑纳米颗粒修饰的 rGO 的溶液中制得了 rGO-CB@LS (图 5(a)),切成小块后,将两个平行的表面涂上导电银浆,以导电铜带为传感器的电极,组装成压阻传感器。丝瓜海绵为传感器提供 了三维高度有序的结构使传感器摆脱了对有机基 板的依赖,炭黑纳米颗粒独特的小尺寸和高电导 率特性使其可以作为 rGO 薄片之间的连接剂,从 而提高了传感器的电导率和灵敏度。传感器所展 现的性能为在 0~0.5 kPa 的压力范围内其灵敏度为 0.66 kPa⁻¹,在 0.5~2.0 kPa 的压力范围内其灵敏度为 0.66 kPa⁻¹,其响应时间/恢复时间分别为 0.42/ 0.29 s,还具有出色的稳定性 (> 5 000 次的压力循 环和>3 600 次的弯曲循环)。

| 表4 | 基于复合纳米材料的柔性压阻式压力传感器性能 |
|----|-----------------------|
| | |

| Table 4 | Performance of flexible | piezoresistive | pressure sensors b | based on com | posite nanomaterials |
|---------|-------------------------|----------------|--------------------|--------------|----------------------|
|---------|-------------------------|----------------|--------------------|--------------|----------------------|

| Material | Minimum detection/Pa | Maximum detection/kPa | Maximum sensitivity/kPa ⁻¹ | Response time/m | s Repeatability | Ref. |
|--|-------------------------|--------------------------|--|-----------------|-----------------|---------------------|
| rGO-CB/sponge | 100 | 2 | 1.89 | 420 | 5 000 | [28] |
| CNTs/rGO-cellulose nanofibers carbon aerogel | 0.875 | 5 | 22.05 | _ | 2 000 | [29] |
| rGO-AgNWs/cotton | 100 | 20 | 4.23 | 200 | _ | [<mark>30</mark>] |
| PDMS/carbon fibers/CNPs | 20 | 600 | 26.6 | 40 | 5 000 | [56] |
| PET/Au/MXene/MOFs | 3.5 | 100 | 110.0 | 15 | 13 000 | [57] |
| Sponge/CNTs/AgNPs | 2 240 | 61.81 | 9.08 | _ | 2 000 | [<mark>58</mark>] |
| MXene/cellulose nanofiber (CNF)/foam | 4 | 20.55 | 649.3 | 123 | 10 000 | [59] |
| AgNWs/graphene/nanofibers | 3.7 | 75 | 134 | <20 | 8 000 | [<mark>60</mark>] |
| Nanofiber/graphene/aerogel | <3 | 14 | 28.62 | 37 | 2 600 | [<mark>61</mark>] |
| PET/AgNWs/ZnO NPs | _ | 75 | 3.32×10^{3} | 120 | 2 000 | [<mark>62</mark>] |
| Cotton/AgNWs/rGO | 0.125 | 5 | 5.8 | 29.5 | 10 000 | [<mark>63</mark>] |
| Textile/rGO/polyaniline nanorod | 0.5 | 40 | 97.28 | 30 | 11 000 | [64] |
| PDMS/liquid metal (gallium)/graphene | 17.1 | 3.4 | 476 | 410 | 10 000 | [<mark>65</mark>] |
| CB/CNF/thermoplastic polyurethane/ | _ | 200 | 0.0316 | 500 | >1 000 | [<mark>66</mark>] |

Zhong 等^[56]将一维碳纤维 (CFs) 和零维碳纳 米颗粒(CNPs) 掺入到聚二甲基硅氧烷中。所得到 的混合物使用模板法制得了具有表面微结构的传 感层 (P-HCF), 将具有图案的一面固定在电极上, 组装成压阻传感器。传感材料 P-HCF 通过简单高 效的方法制备得到具有拱形微图案阵列的微纳混 合结构导电薄膜。1D CFs 和 0D CNPs 作为导电填 料在 PDMS 中建立起 3D 导电网络, 成为微观尺 度上的多级传感结构,大大提高了填料-基体弹性 体材料的传感范围和灵敏度。当对传感器加载时, 外部压力改变了电极与表面微结构传感层之间的 接触面积导致接触电阻降低。并且传感层内部的 CFs和CNPs之间的距离也减小了, CFs和CNPs 之间的隧道效应得到了增强,使导电路径增加。 P-HCF 压力传感器具有 26.6 kPa⁻¹ 的高灵敏度和 20 Pa~600 kPa 的超宽线性范围。



RT—Room temperature

图 5 (a) rGO-CB@丝瓜海绵 (LS) 的制备过程示意图^[28]; ((b), (c)) 分层 ZIF-67 晶体/MXene 杂化材料的合成示意图; (d) 柔性压力传感器的 示意图^[57]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the preparation process of rGO-CB@loofah sponge (LS)^[28]; ((b), (c)) Schematic illustration of the synthesis of the hierarchical ZIF-67 crystal/MXene hybrid materials;
 (d) Illustration of the flexible pressure sensor^[57]

Mxene 在可穿戴电子设备中的应用已展示出 巨大的应用前景,但是 MXene 固有的高导电性和 较差的结构稳定性又限制了其在压力传感器中的 应用。Fu等「」通过真空辅助过滤在高导电性 MXene 纳米片之间插入了导电性差的 ZIF-67 八面 体晶体,制得了具有层间分层的Ti₃C₂T_x@ZIF-67 薄膜,将薄膜夹在两个 Au/PET 电极中组装成了 传感器 (图 5(d))。MOF 晶体引入到 MXene 片层中, 使 MXene 片层之间距离增大,从而构建出了 3D 导电网络, 增强了导电路径的变化范围, 使传感 器的灵敏度和传感范围都得到了提高。当传感器 没有负载时,薄膜中每层 MXene 之间相隔的距离 太远以至于电流无法通过相邻层。然而,当传感 器受到压力时,会发生体积变形和接触变形,使 电极与薄膜和薄膜中每层 MXene 之间的距离减小, 从而产生导电路径。传感器的性能为在 0.1~2 kPa 的压力范围下灵敏度为110.0 kPa⁻¹,在 2~100 kPa 的压力范围下为 5.0 kPa⁻¹。

Woo 等^[62]选择 AgNWs 作为导电组分,氧化 锌纳米晶体 (ZnO NCs) 作为绝缘组分,其原因一 方面是 AgNWs 和 ZnO NCs 可以通过湿化学方法 进行大规模的合成,且集成到柔性基底上成本很 低。另一方面是零维的 ZnO NCs 可以很容易的在 由一维 AgNWs 构成的导电网络和底部电极之间形 成绝缘薄膜。压力传感器是通过将 AgNWs 旋涂 在 PET 基底,之后再将 ZnO NCs 旋涂在 PET/AgNWs 基底上形成不连续的纳米绝缘薄膜,最后将具有 PET/AgNWs/ZnO NCs 的一面放置于底部电极上组 装而成的。当压力传感器没有受到压力时,顶部 的 AgNWs 导电网络与底部电极接触面积非常的小。 当对传感器施加压力时,传感器基体发生变形, 顶部电极和底部电极之间的接触面不断增加,导 电路径不断增多,直至两电极之间的接触面积达 到饱和。得益于 ZnO NCs 绝缘薄膜, 使该压力传 感器灵敏度高达 3.32×10³ kPa⁻¹。

基于 Ga 的液态金属因其具有高导电性、毒性低和黏性低而在近年来被广泛应用于柔性电子器件中。Li 等^[65] 通过将液态金属 Ga (LM)、氮掺杂石墨烯纳米片 (N-GNS) 和 NaCl 依次加入到 PDMS 混合浆料中, PDMS 混合浆料凝固后浸泡在热水中溶解 NaCl,从而得到了基于具有三维多孔结构的 PDMS/LM/N-GNS 海绵的压力传感器。当压力传感器受到压力时,由于海绵的可压缩性,使LM 和 N-GNS 之间的接触面积不断增大,导电路径不断增多。另一方面 N-GNS 的功函数为 4.83 eV,

而 LM 的功函数为 4.1~4.2 eV,即 LM 和 N-GNS 之间的接触会形成肖特基势垒,这有利于电子从 LM 进入到 N-GNS。该压力传感器具有 476 kPa⁻¹的灵敏度和 0.0171~3.4 kPa 的压力检测范围。得益于液态金属极高的流动性和 PDMS 优异的柔韧性, 使该压力传感器具有良好的稳定性 (10 000 次循环负载)。

Chen 等^[6] 通 过将 弹 性 织 物 浸 入 到 由 炭 黑 (CB)、纤维素纳米纤维 (CNF)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯 (SEBS)和热塑性聚氨酯 (TPU) 等组成的复 合浆料中制得了压阻式压力传感器。在压力传感 器受到压力时,其传感介质 CB 纳米颗粒之间的 距离不断减小,导电通路不断增多,赋予了器件 传感能力。该压力传感器灵敏度可达 0.0316 kPa⁻¹ (<15 kPa),宽压力检测范围 (>200 kPa)。传感层中 的 CNF 与 TPU 和弹性织物之间形成的强相互作用 和 TPU/SEBS 的柔韧性,使传感器具有优异的稳 定性 (>1 000 次负载循环)。

3 纳米压阻式压力传感器的应用

近年来由于人工智能的迅速发展,基于纳米 压阻式压力传感器在人体健康检测和实时运动检 测等领域中的应用正在不断扩大,从而引起了广 泛的关注。压力传感器想要长期稳定的检测出如 脉搏和呼吸等体微弱生理信号或者手指等体剧烈 关节运动就需要传感器具有高的灵敏度和大的压 力检测范围并且具有长期的稳定性和可重复性。 除此之外,基于人体皮肤是非平面的,这就需要 传感器具有一定的柔性和弹性。下文将重点阐述 纳米压阻式压力传感器在人体健康监测和实时运 动检测等领域中的应用。

3.1 纳米压阻式压力传感器在人体健康监测领域 的应用

随着现代社会生活节奏的加快,人们对于能 够简单方便检测自身健康状况的需求正在日益增 加。其中脉搏、心跳和呼吸这些微弱的人体信号 是我们衡量自身健康的重要指标,而想要检测这 些人体信号,就需要有高灵敏度和检测阈值低的 压力传感器。

Kim 等^[34] 将导电填料为 PANI-SiO₂ 的压力传 感器放置在流动速率为 1~20 L/min 的微弱气体中, 测试了在该条件下压力传感器的压阻响应。如 图 6(a) 所示,该压力传感器成功地感知到了微弱 气体的流动,即使是在流动速率为 1 L/min(静态 压力为8Pa)的微弱气体中也能够产生压阻响应 (图 6(b))。之后将压力传感器附着在人体上,分 别检测呼吸(图 6(c))、桡动脉压(图 6(e))和颈动 脉压(图 6(g)),该传感器能够识别出两种呼吸模 式,即正常呼吸和深呼吸,深呼吸信号相较于正 常呼吸表现出较高的强度(图 6(d))。此外该传感 器还能够识别出具有3个不同阶段的桡动脉压力 波形,分别对应于入射收缩压、反射收缩压和早 期舒张压(图 6(f))。图 6(h)为压力传感器感应到 的颈动脉脉冲波形,其中包含着两个宽峰(P1和 P2), 分别对应于颈动脉扩张压力和颈动脉总扩张 压力的拐点,这符合30岁以下人群颈动脉压的特 征。该传感器为了保证在人体曲面上的适用性, 从而测试了传感器在弯曲刺激下的性能。测试结 果表明传感器在弯曲状态下可以检测到 0.5 kPa 以 上的静压。Luo等^[43]使用聚酰亚胺胶带将由 PET/ITO/PVA NWs/PPy组成的压力传感器固定在 手腕上,检测一名成年人进行了2min 慢跑运动 之前和之后的脉搏强度,运动后脉搏的强度要明 显高于运动前的状态。Pang等^[45]对由 PDMS/ rGO 组成的压力传感器进行了透气性测试,该传 感器贴在志愿者皮肤上两天后,志愿者并未感到 任何的不适。使用胶带将传感器固定在手腕处可 以清楚的测量心率,脉搏可以通过两收缩峰之间 的间隔来计算,间隔时间为0.85s,得出分钟心跳 数约为70次。帕金森病是中老年人常见的疾病, 其典型症状为肌肉僵直,通常的表现为屈肌与伸 肌对被动运动的抵抗,在临床上,肌肉僵硬是通 过被动移动关节上的四肢来检测的。Zhong 等^[56] 将由 CNPs/CFs/PDMS 组成的压力传感器贴合于 二头肌上,来模拟患者在受到被动运动时肌肉产 生的阻力, 电流的变化非常的明显, 这表明该压 力传感器可以很好地用于帕金森病的诊断。

3.2 基于纳米压阻式压力传感器在实时运动监测 领域的应用

近年来,柔性可穿戴压力传感器已经成为人 体实时运动检测领域应用的研究热点,压力传感 器通过附着在人体上,以达到检测人体运动的作 用如手指、手肘和腿部等体关节的运动情况。

Lee 等^[25] 将具有长尖峰的 SSNPs/PU 薄膜的压 力传感器贴合在手指上,从而可以检测出手指的 弯曲运动,如图 7(a)~7(c) 所示,当手指逐渐弯曲 时,电阻随着手指弯曲弧度的增大而逐渐减小。 此外,因压力传感器的厚度会随着肌肉运动而发



 $\Delta I/I_0$ —Current variation; ΔT_{DVP} —Digital volume pulse time; P_0 - P_3 —Distinguishable peaks

图 6 纳米压阻式压力传感器在人体健康检测领域中的应用:响应气体流量增加的电流变化 (a)和相应的静压值 (b);呼吸监测系统的照片 (c)及显示呼吸强度的图 (d);径向脉冲压力感知系统照片 (e)和径向脉冲信号 (f);颈动脉脉压测量系统照片 (g)和颈动脉脉冲信号 (h)^[34]

Fig. 6 Application of nano piezoresistive pressure sensor in human health detection field: Current variations in response to gas flow increase (a) and corresponding static pressure values (b); Photograph of the respiration monitoring system (c) and graphs showing the breath intensity (d); Photograph of the radial pulse pressure perception system (e) and radial pulse signal (f); Photograph of the carotid pulse pressure measurement system (g) and carotid pulse signal (h) [34]



图 7 纳米压阻式压力传感器在实时运动监测领域的应用: (a) 手指弯曲运动; (b) 重复手指弯曲运动; (c) 握紧拳头运动^[25]; (d) 装在脚后跟的 传感器照片; (e) 行走、奔跑和跳跃时传感器检测到的信号^[45]

Fig. 7 Resistance response (R/R_0) of the sensor in response to finger bending motion (a), repetitive finger bending motion (b), and clenched fist motion (c)^[25]; Photograph of the sensor put on the heel of the foot (d) and its detected signal when walking, running, and jumping (e)^[45]

生改变,从而可以区分出人体不同部分的运动, 如当传感器附着在手背上时得到了与传感器附着 在手指上不同的电阻响应。Pang等^[45]将由 PDMS/ rGO 组成的柔性压阻式压力传感器使用医用胶带 固定在脚后跟上,用于检测行走状态(图 7(d))。 如图 7(e)所示,在不同的运动状态下(走、跑和 跳),压力传感器显示出不同的信号强度。在正常 行走的状态下,脚每次的抬起和落下时间约为1s, 每分钟 60次。而在跑步状态下增加至每分钟 120次,且信号强度明显高于正常行走的状态。 此外,该传感器还能清楚的区分跳跃状态,跳跃 悬挂时间约为 0.4 s。

3.3 纳米压阻式压力传感器在其他领域的应用

Xu 等^[36]将由浸泡 AgNPs 的气凝胶组成的压 力传感器应用在了"天河"模型中。其分别在 100℃和250℃的工作环境中进行了测试。压力传 感器放置于弯曲的太阳能电池板中。当太阳能电 池板做弯曲运动时,压力传感器的电阻也随之发 生了变化,并且响应非常稳定。这表明该传感器 可以用于检测高温下机械设备的运动,如航空发 动机外围电子设备和空间探测器机械臂等。Cheng 等^[48] 通过将 MXene 喷涂在具有微结构的 PDMS上 制得的压力传感器组成了压阻传感器阵列,如 图 8(a) 所示该传感器阵列可以准确的识别出不同 质量的棋子,这意味着可以通过每个矩阵点的电 流强度来分析物体的质量及压力分布。此外该团 队用 PI 胶带粘贴在机器人关节表面,对机器人运 动进行检测。如图 8(b) 所示,图中电流峰值形状 的明显变化表明该传感器可以很容易的检测到机 器人的运动。图 8(c)则是将传感器连接到了蓝牙 系统中,探索了该传感器在便携式设备领域中的 应用。Chen 等^[37] 通过将由 PET/PdNPs 组成的压 力传感器应用于气压高度计中,该压力传感器能 够检测到海拔高度小到 1.0 m 的变化。



图 8 (a) MXene 基压阻传感器 4×4 阵列照片及相应压力分布检测;(b) 安装在机器人上的压力传感器的照片(插图:传感位置的放大视图)和对其运动 行为的响应检测;(c)带有蓝牙电路模块的压阻式传感器将其电流信号转换为便携式移动设备显示器^[48]

Fig. 8 (a) Photograph of the 4×4 array of MXene-based piezoresistive sensor and detection of the corresponding pressure distributions; (b) Photograph of the pressure sensor assembled on a robot (Inset: Enlarged view of the sensing position) and detection of its response to the motion behavior;
 (c) Piezoresistive sensor with a Bluetooth circuit module converts its current signal to a portable mobile device display^[46]

4 结语

针对柔性压阻式传感器的特点和性能要求, 从纳米材料的角度总结构建柔性压阻式压力传感 器的策略和方法及近期的一些研究进展。不同类 型的纳米材料(零维、一维和二维)在构建柔性压 力传感器的探索中被广泛研究。这些纳米材料由 于不同的特点在构建传感器的策略上也存在着差 异,比如零维纳米材料主要作为导电填料发挥作 用,一维纳米材料除了作为导电填料外,还可以 作为传感器中两电极之间的间隔材料来发挥作用。 二维纳米材料作为导电填料时,相较于零维和一 维的纳米材料可以通过化学改性或材料掺杂来改 变自身表面粗糙度或是构建出具有层状结构的传 感层。二维材料也可作为压力传感器中两电极间 的间隔材料,其极小的尺寸可以为传感器提供超 高的灵敏度。研究较广泛的纳米材料有碳系导电 纳米填料,如炭黑(零维)、碳纳米管(一维)和石 墨烯(二维),金属纳米导电填料包括金属纳米颗 粒和金属纳米线等。使用单一类型的纳米材料在 性能表现上往往存在局限性,很难同时满足压阻 传感器对宽压力检测范围、高灵敏度和良好的稳 定性的性能要求。复合化是解决上述问题的一种 途径,通过材料的复合化能够有效利用不同材料 的优势,从而实现传感器性能的提升。

参考文献:

- [1] ZHANG H, LIN L, HU N, et al. Pillared carbon@tungsten decorated reduced graphene oxide film for pressure sensors with ultra-wide operation range in motion monitoring[J]. Carbon, 2022, 189: 430-442.
- [2] ZOU Q, HE K, OUYANG J, et al. Highly sensitive and durable sea-urchin-shaped silver nanoparticles strain sensors for human-activity monitoring[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(12): 14479-14488.
- YANG J, TANG D, AO J, et al. Ultrasoft liquid metal elastomer foams with positive and negative piezopermittivity for tactile sensing[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(36): 2002611.
- [4] LIM S, SON D, KIM J, et al. Transparent and stretchable interactive human machine interface based on patterned graphene heterostructures[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(3): 375-383.
- [5] HUANG J, LI D, ZHAO M, et al. Flexible electrically conductive biomass-based aerogels for piezoresistive pressure/strain sensors[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 1357-1366.
- [6] CAI J H, LI J, CHEN X D, et al. Multifunctional polydimethylsiloxane foam with multi-walled carbon nanotube and thermo-expandable microsphere for temperature sensing, microwave shielding and piezoresistive sensor[J].
 Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124805.
- LI J, CHEN S, LIU W, et al. High performance piezoelectric nanogenerators based on electrospun ZnO nanorods/poly (vinylidene fluoride) composite membranes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(18): 11378-11387.
- [8] DAI Y, FU Y, ZENG H, et al. A self-powered brain-linked vision electronic-skin based on triboelectric-photodetecing pixel-addressable matrix for visual-image recognition and behavior intervention[J]. Advanced Functional Mate-

rials, 2018, 28(20): 1800275.

- [9] YUE Y, LIU N, LIU W, et al. 3D hybrid porous MXenesponge network and its application in piezoresistive sensor[J]. Nano Energy, 2018, 50: 79-87.
- [10] WANG Z, HU T, LIANG R, et al. Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 320.
- [11] GONG S, CHENG W. One-dimensional nanomaterials for soft electronics[J]. Advanced Electronic Materials, 2017, 3(3): 1600314.
- [12] 刘璐, 王李波, 刘大荣, 等. 二维纳米材料在柔性压阻传感器中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(4): 19-28.
 LIU Lu, WANG Libo, LIU Darong, et al. Research progress of two-dimensional nanomaterials in flexible piezoresistive sensor[J]. Materials Review, 2022, 36(4): 19-28(in Chinese).
- [13] 宋璐, 左小磊, 李敏. 柔性可穿戴传感器及其应用研究[J]. 分析 化学, 2022, 50(11): 1661-1672.
 SONG Lu, ZUO Xiaolei, LI Min. Flexible wearable sensor and its application study[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50(11): 1661-1672(in Chinese).
- [14] 胡苗苗,赵昕,任宝娜,等.基于静电纺纳米纤维的柔性可穿戴 压力传感器的研究进展[J]. 材料工程, 2023, 51(2): 15-27.
 HU Miaomiao, ZHAO Xin, REN Baona, et al. Research progress of flexible wearable pressure sensor based on electrostatic spinning nanofibers[J]. Materials Engineering, 2023, 51(2): 15-27(in Chinese).
- [15] 于江涛,孙雷,肖瑶,等. 压阻式柔性压力传感器的研究进展[J].电子元件与材料, 2019, 38(6): 1-11.
 YU Jiangtao, SUN Lei, XIAO Yao, et al. The research progress of piezoresistive type flexible pressure sensor[J].
 Journal of Electronic Components and Materials, 2019, 38(6): 1-11(in Chinese).
- [16] 李凤超, 孔振, 吴锦华, 等. 柔性压阻式压力传感器的研究进展[J]. 物理学报, 2021, 70(10): 7-24.
 LI Fengchao, KONG Zhen, WU Jinhua, et al. Research progress of flexible piezoresistive pressure sensor[J]. Chinese Journal of Physics, 2021, 70(10): 7-24(in Chinese).
- [17] 虞沛芾,李伟. 薄膜压力传感器的研究进展[J]. 有色金属材料 与工程, 2020, 9(2): 47-54.
 YU Peifu, LI Wei. The research progress of thin film pressure sensor[J]. Non-ferrous Metal Materials and Engineering, 2020, 9(2): 47-54(in Chinese).
- [18] HUANG Y, FAN X, CHEN S C, et al. Emerging technologies of flexible pressure sensors: Materials, modeling, devices, and manufacturing[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(12): 1808509.
- [19] LEE Y, MYOUNG J, CHO S, et al. Bioinspired gradient conductivity and stiffness for ultrasensitive electronic

skins[J]. ACS Nano, 2020, 15(1): 1795-1804.

- [20] FU X, WANG L, ZHAO L, et al. Controlled assembly of MXene nanosheets as an electrode and active layer for highperformance electronic skin[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(17): 2010533.
- [21] JEONG Y, GU J, BYUN J, et al. Ultra-wide range pressure sensor based on a microstructured conductive nanocomposite for wearable workout monitoring[J]. Advanced Healthcare Materials, 2021, 10(9): 2001461.
- [22] CHENG H, WANG B, YANG K, et al. A high-performance piezoresistive sensor based on poly(styrene-co-methacrylic acid)@polypyrrole microspheres/graphene-decorated TPU electrospun membrane for human motion detection[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131152.
- [23] LONG S, FENG Y, HE F, et al. Biomass-derived, multifunctional and wave-layered carbon aerogels toward wearable pressure sensors, supercapacitors and triboelectric nanogenerators [J]. Nano Energy, 2021, 85: 105973.
- [24] GAO L, ZHU C, LI L, et al. All paper-based flexible and wearable piezoresistive pressure sensor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(28): 25034-25042.
- [25] LEE D, LEE H, JEONG Y, et al. Highly sensitive, transparent, and durable pressure sensors based on sea-urchin shaped metal nanoparticles [J]. Advanced Materials, 2016, 28(42): 9364-9369.
- [26] BI L, YANG Z, CHEN L, et al. Compressible AgNWs/Ti₃C₂T_x MXene aerogel-based highly sensitive piezoresistive pressure sensor as versatile electronic skins[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(38): 20030-20036.
- [27] YANG Y, CAO Z, HE P, et al. $Ti_3C_2T_x$ MXene-graphene composite films for wearable strain sensors featured with high sensitivity and large range of linear response[J]. Nano Energy, 2019, 66: 104134.
- [28] CAO M, FAN S, QIU H, et al. CB nanoparticles optimized 3D wearable graphene multifunctional piezoresistive sensor framed by loofah sponge[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(32): 36540-36547.
- [29] PENG X, WU K, HU Y, et al. A mechanically strong and sensitive CNT/rGO-CNF carbon aerogel for piezoresistive sensors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(46): 23550-23559.
- [30] CAO M, WANG M, LI L, et al. Wearable rGO-Ag NW@cotton fiber piezoresistive sensor based on the fast charge transport channel provided by Ag nanowire[J]. Nano Energy, 2018, 50: 528-535.
- [31] LIU H, FENG B, BAI X, et al. Two-dimensional oxide based pressure sensors with high sensitivity[J]. Nano Select, 2022, 3(1): 51-59.

- [32] BI P, LIU X, YANG Y, et al. Silver-nanoparticle-modified polyimide for multiple artificial skin-sensing applications[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(10): 1900426.
- [33] HAN Z, LI H, XIAO J, et al. Ultralow-cost, highly sensitive, and flexible pressure sensors based on carbon black and airlaid paper for wearable electronics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(36): 33370-33379.
- [34] KIM Y R, KIM M P, PARK J, et al. Binary spiky/spherical nanoparticle films with hierarchical micro/nanostructures for high-performance flexible pressure sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(52): 58403-58411.
- [35] KIM H, LEE S W, JOH H, et al. Chemically designed metallic/insulating hybrid nanostructures with silver nanocrystals for highly sensitive wearable pressure sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(1): 1389-1398.
- [36] XU H, CHEN W, WANG C, et al. Ultralight and flexible silver nanoparticle-wrapped "scorpion pectine-like" polyimide hybrid aerogels as sensitive pressor sensors with wide temperature range and consistent conductivity response[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139647.
- [37] CHEN M, LUO W, XU Z, et al. An ultrahigh resolution pressure sensor based on percolative metal nanoparticle arrays[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1-9.
- [38] CHANG H, KIM S, KANG T H, et al. Wearable piezoresistive sensors with ultrawide pressure range and circuit compatibility based on conductive-island-bridging nanonetworks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(35): 32291-32300.
- [39] DOSHI S M, THOSTENSON E T. Thin and flexible carbon nanotube-based pressure sensors with ultrawide sensing range[J]. ACS Sensors, 2018, 3(7): 1276-1282.
- [40] ZHU B, LING Y, YAP L W, et al. Hierarchically structured vertical gold nanowire array-based wearable pressure sensors for wireless health monitoring[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(32): 29014-29021.
- [41] HA M, LIM S, PARK J, et al. Bioinspired interlocked and hierarchical design of ZnO nanowire arrays for static and dynamic pressure-sensitive electronic skins[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(19): 2841-2849.
- [42] SONG Y X, XU W M, RONG M Z, et al. A sunlight self-healable fibrous flexible pressure sensor based on electrically conductive composite wool yarns[J]. Express Polymer Letters, 2020, 14(11): 1089-1104.
- [43] LUO C, LIU N, ZHANG H, et al. A new approach for ultrahigh-performance piezoresistive sensor based on wrinkled PPy film with electrospun PVA nanowires as

spacer[J]. Nano Energy, 2017, 41: 527-534.

- [44] ZHAO X F, HANG C Z, WEN X H, et al. Ultrahigh-sensitive finlike double-sided E-skin for force direction detection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(12): 14136-14144.
- [45] PANG Y, ZHANG K, YANG Z, et al. Epidermis microstructure inspired graphene pressure sensor with random distributed spinosum for high sensitivity and large linearity[J]. ACS nano, 2018, 12(3): 2346-2354.
- [46] HE J, XIAO P, LU W, et al. A universal high accuracy wearable pulse monitoring system via high sensitivity and large linearity graphene pressure sensor [J]. Nano Energy, 2019, 59: 422-433.
- [47] YUE Z, YE X, LIU S, et al. Towards ultra-wide operation range and high sensitivity: Graphene film based pressure sensors for fingertips[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 139: 111296.
- [48] CHENG Y, MA Y, LI L, et al. Bioinspired microspines for a high-performance spray Ti₃C₂T_x MXene-based piezoresistive sensor[J]. ACS Nano, 2020, 14(2): 2145-2155.
- [49] ZHENG Y, YIN R, ZHAO Y, et al. Conductive MXene/cotton fabric based pressure sensor with both high sensitivity and wide sensing range for human motion detection and Eskin[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 127720.
- [50] XIANG Y, FANG L, WU F, et al. 3D crinkled alk-Ti₃C₂ MXene based flexible piezoresistive sensors with ultrahigh sensitivity and ultra-wide pressure range[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(6): 2001157.
- [51] PATANIYA P M, BHAKHAR S A, TANNARANA M, et al. Highly sensitive and flexible pressure sensor based on twodimensional MoSe₂ nanosheets for online wrist pulse monitoring[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 584: 495-504.
- [52] TANNARANA M, SOLANKI G K, BHAKHAR S A, et al. 2D-SnSe₂ nanosheet functionalized piezo-resistive flexible sensor for pressure and human breath monitoring[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(20): 7741-7749.
- [53] LI W, HE K, ZHANG D, et al. Flexible and high performance piezoresistive pressure sensors based on hierarchical flower-shaped SnSe₂ nanoplates[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(4): 2803-2809.
- [54] TEN ELSHOF J E, YUAN H, GONZALEZ RODRIGUEZ P. Two-dimensional metal oxide and metal hydroxide nanosheets: Synthesis, controlled assembly and applications in energy conversion and storage[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(23): 1600355.

- [55] MATSUBA K, WANG C, SARUWATARI K, et al. Neat monolayer tiling of molecularly thin two-dimensional materials in 1 min[J]. Science Advances, 2017, 3(6): e1700414.
- [56] ZHONG M, ZHANG L, LIU X, et al. Wide linear range and highly sensitive flexible pressure sensor based on multistage sensing process for health monitoring and humanmachine interfaces[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128649.
- [57] FU X, ZHAO L, YUAN Z, et al. Hierarchical MXene@ZIF-67 film based high performance tactile sensor with large sensing range from motion monitoring to sound wave detection[J]. Advanced Materials Technologies, 2022, 7(8): 2101511.
- [58] ZHANG H, LIU N, SHI Y, et al. Piezoresistive sensor with high elasticity based on 3D hybrid network of sponge@ CNTs@Ag NPs[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(34): 22374-22381.
- [59] SU T, LIU N, GAO Y, et al. MXene/cellulose nanofiberfoam based high performance degradable piezoresistive sensor with greatly expanded interlayer distances[J]. Nano Energy, 2021, 87: 106151.
- [60] LI X, FAN Y J, LI H Y, et al. Ultracomfortable hierarchical nanonetwork for highly sensitive pressure sensor[J]. ACS Nano, 2020, 14(8): 9605-9612.
- [61] CAO X, ZHANG J, CHEN S, et al. 1D/2D nanomaterials synergistic, compressible, and response rapidly 3D graphene aerogel for piezoresistive sensor[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(35): 2003618.
- [62] WOO H K, KIM H, JEON S, et al. One-step chemical treatment to design an ideal nanospacer structure for a highly sensitive and transparent pressure sensor[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(17): 5059-5066.
- [63] WEI Y, CHEN S, DONG X, et al. Flexible piezoresistive sensors based on "dynamic bridging effect" of silver nanowires toward graphene [J]. Carbon, 2017, 113: 395-403.
- [64] ZHENG S, WU X, HUANG Y, et al. Multifunctional and highly sensitive piezoresistive sensing textile based on a hierarchical architecture[J]. Composites Science and Technology, 2020, 197: 108255.
- [65] LI Y, CUI Y, ZHANG M, et al. Ultrasensitive pressure sensor sponge using liquid metal modulated nitrogen-doped graphene nanosheets[J]. Nano Letters, 2022, 22(7): 2817-2825.
- [66] CHEN T, WU G, PANAHI-SARMAD M, et al. A novel flexible piezoresistive sensor using superelastic fabric coated with highly durable SEBS/TPU/CB/CNF nanocomposite for detection of human motions[J]. Composites Science and Technology, 2022, 227: 109563.