物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

柔性电子专题编者按

Preface to the special topic: Flexible electronics

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 170101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.170101 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.170101 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光学超构材料专题编者按

Preface to the special topic: Optical metamaterials 物理学报. 2020, 69(15): 150101 https://doi.org/10.7498/aps.69.150101

电介质材料和物理专题编者按

Preface to the special topic: Dielectric materials and physics 物理学报. 2020, 69(12): 120101 https://doi.org/10.7498/aps.69.120101

探索凝聚态中的马约拉纳粒子专题编者按

Preface to the special topic: Majorana in condensed matter 物理学报. 2020, 69(11): 110101 https://doi.org/10.7498/aps.69.110101

统计物理和复杂系统专题编者按

\${suggestArticle.titleEn} 物理学报. 2020, 69(8): 080101 https://doi.org/10.7498/aps.69.080101

柔性压力传感器的原理及应用

Sensing mechanisms and applications of flexible pressure sensors 物理学报. 2020, 69(17): 178102 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200987

超薄柔性透射型超构材料吸收器

Ultrathin flexible transmission metamaterial absorber 物理学报. 2019, 68(8): 087802 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182225

专题:柔性电子

柔性电子专题编者按

DOI: 10.7498/aps.69.170101

柔性电子技术是利用柔性或可伸缩器件及其集成系统发展起来的一种新兴电子技术.这种柔性 器件或系统是基于在柔性基底上集成大面积、大规模的不同材料和不同功能部件,实现具有可变 形、重量轻和功能可重构的特点.这种新技术可以像传统的刚性电子器件一样实现数据的采集、处 理、传输和显示.基于其卓越的整合性,可以实现"万物互联",为"物联网"提供强大的工具,将给信 息、能源、医疗等领域带来应用革命.该技术为医疗保健、环境监测、显示和人机交互、能源、通信和 无线互联网等领域开辟了新的前景.

柔性电子从广义上讲,包括了柔性显示、柔性电子、柔性传感与柔性能源.在柔性传感方面,许 多智能化的检测设备已经大量采用了各种各样的传感器,其应用早已渗透到诸如工业生产、海洋探 测、环境保护、医学诊断、生物工程、智能家居等方方面面.针对特殊环境,特别是人体健康参数的 测量需求,普通传感器面临新的挑战.新型传感器技术已向以下趋势发展:开发新材料、新工艺和开 发新型传感器;实现传感器的高灵敏度和稳定性,同时实现优异的生物相容与可降解性能.同时,在 力学方面,希望传感器具有透明、柔韧、延展、可自由弯曲甚至折叠、便于携带、可穿戴等特点.随着 柔性基质材料的发展,满足上述各类趋势特点的柔性传感器在此基础上应运而生.

此外,柔性能源器件的制备是柔性电子器件发展的关键技术之一.可穿戴电子器件的能源供给问题目前仍亟待解决.自驱动电子器件概念的提出,为解决续航问题提供了重要思路.基于摩擦起电与静电感应耦合效应的摩擦纳米发电机具有成本低、选材广、柔性等特点,可以收集人体的低频、不规律能量并高效地转化为电能,在可穿戴能源器件领域有着巨大的发展潜力.另外,在能源存储方面,柔性/可拉伸超级电容器由于具备尺寸小、结构多变、安全性高以及舒适度好等优点,成为可穿戴电子设备中供电单元的热门候选者之一.与传统电容器、锂离子等相比,超级电容器可以提供更高的功率密度,更快的充电速度,以及更长的使用周期,这些参数对于可穿戴电子的进一步优化与发展至关重要.

柔性电子除具有强大的应用背景之外,其独特的性质对材料与器件加工工艺提出了全新的要求,这将是应用电子、物理、光学的新课题.此外,如何在柔性介观非有序的介质上,实现可控力学、声、光、电、磁的功能以及对新机制的描述与定量研究,无疑将成为统计物理学、软介观物理学、材料学的新挑战.

为让广大物理学工作者进一步了解该领域的进展,我们邀请了国内若干活跃在该领域前沿的中 青年专家撰稿,合成这样一期以短篇综述为主的专题,较为全面和深入地介绍该领域已取得的部分 成果以及最新进展.从研究内容上,可大致分为三部分:第一部分主要涉及柔性/可穿戴传感材料及 其器件的研究;第二部分集中在柔性神经电子元器件的研究;第三部分集中在柔性自驱动能源及其 储能器件方面的探索.第一类研究包括:1)自驱动柔性生物医学传感器的研究进展;2)柔性压力传 感器的原理及应用;3)蚕丝基可穿戴传感器的研究进展;4)用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶 皮肤电子器件;5)柔性压力传感器.第二类柔性电子元器件,包括:1)可拉伸导体的最新进展;2)蛋 白质基忆阻器研究进展;3)基于水热法制备三氧化钼纳米片的人工突触器件.第三类研究的综述包 括:1)可拉伸超级电容器的研究进展:电极、电解质和器件;2)基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源 器件;3)基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件;4)柔性纤维状超级电容器的研究进展. 希望这个专题能够为国内柔性电子相关领域研究的学术交流做一些贡献.

(客座编辑: 新加坡国立大学 刘向阳; 厦门大学 郭文熹)

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Preface to the special topic: Flexible electronics

DOI: 10.7498/aps/69.170101

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件

丁亚飞 陈翔宇

Triboelectric nanogenerator based wearable energy harvesting devices Ding Ya-Fei Chen Xiang-Yu 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 170202 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200867

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200867

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

收集振动能的摩擦纳米发电机设计与输出性能

Design and output performance of vibration energy harvesting triboelectric nanogenerator 物理学报. 2019, 68(19): 190201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190806

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator 物理学报. 2020, 69(17): 170701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200784

用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶皮肤电子器件

Stretchable self-powered epidermal electronics from piezoelectric rubber for tactile sensing 物理学报. 2020, 69(17): 178701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200664

永磁同步风力发电机随机分岔现象的全局分析

Global analysis of stochastic bifurcation in permanent magnet synchronous generator for wind turbine system 物理学报. 2017, 66(19): 190501 https://doi.org/10.7498/aps.66.190501

磁悬浮式电磁-摩擦复合生物机械能量采集器

Electromagnetic-triboeletric hybridized generator based on magnetic levitation for scavenging biomechanical energy 物理学报. 2017, 66(22): 228401 https://doi.org/10.7498/aps.66.228401

界面羟基对碳纳米管摩擦行为和能量耗散的影响

Influences of hydroxyl groups on friction behavior and energy dissipation of carbon nanotube 物理学报. 2018, 67(7): 076101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180311

专题:柔性电子

基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件*

丁亚飞¹⁾²⁾ 陈翔宇^{1)2)†}

1)(中国科学院北京纳米能源与系统研究所,北京微纳米能源与传感器重点实验室,中国科学院纳米科学卓越中心,北京 100083)
 2)(中国科学院大学纳米科学与技术学院,北京 100049)

(2020年6月7日收到; 2020年7月9日收到修改稿)

随着电子器件向着小型化、功能化的方向迈进,可穿戴电子器件受到越来越多的关注,但是可穿戴电子 器件的能源供给问题目前仍亟待解决.基于摩擦起电与静电感应耦合效应的摩擦纳米发电机具有成本低、选 材广、柔性等特点,可以收集人体的低频、不规律能量并高效地转化为电能,在可穿戴带能源器件领域有着 巨大的发展潜力.本文将首先介绍摩擦纳米发电机的四种基本工作模式以及摩擦起电机理的最新研究,然后 从贴敷于人体皮肤的直接式能源收集与附着于衣物、鞋子等人体附属物的间接式能源收集两个部分详细综 述基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件的研究进展.最后,对用于驱动电子器件的能量管理模块进行系统 介绍,分析讨论目前可穿戴能源器件发展中的问题和瓶颈,探讨未来的发展方向.

关键词: 摩擦纳米发电机, 可穿戴设备, 能源收集 **PACS**: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

1 引 言

近些年电子材料和封装技术的飞速进步推动 了电子器件向着小型化、功能化、便携化的方向发 展,智能手表、智能鞋、智能衣物等一大批可穿戴 电子设备也逐步进入了人们的生活^[1-6].过去的几 十年里,电子设备的核心元件——晶体管尺寸依旧 跟随着摩尔定律不断减小,能量供给设备的小型化 日益成为可穿戴电子设备的发展瓶颈^[7,8].尽管以 离子电池为代表的储能技术快速发展,其比容量、 能量密度、循环性能、倍率性能等方面都取得了巨 大的进步^[9,10],但是作为可穿戴设备的电源依旧无 法摆脱定期充电的问题,电池容量与电池重量的线 性关系也为能源器件的小型化带来了极大的挑战, 于是可穿戴电子设备迫切需要一种可持续、可再生 的清洁能源来驱动^[5,7,11–13].研究发现,从环境中收 集能量并转换为电能是一种理想的解决方案,太阳 能、风能是目前可以广泛从环境中收集的可再生清 洁能源,但是依赖于气象条件而无法提供稳定可靠 的输出.此外,以肢体运动、呼吸等为代表的人体 运动蕴含的丰富能量日益受到人们的关注,成为驱 动可穿戴电子器件的高效能量源^[7,14,15].然而,人体 运动具有随机、低频、多方向等特点,这对能源收 集器件提出了更高的要求^[2,3,16–18].

DOI: 10.7498/aps.69.20200867

王中林研究团队于 2012 年首次发明了摩擦纳 米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG), TENG 是一个以麦克斯韦位移电流为驱动力,将 机械能高效地转换为电能、电信号的设备^[19-22].在 随机、低频的微能量收集中,TENG 相比于电磁式 发电机具有更高的能量转换效率.此外,TENG 具 有材料选择广泛、设计简单、成本低、环境友好等

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家科技支撑计划(批准号: 2016YFA0202704)、国家自然科学基金(批准号: 51775049, 61774084)、北京市自然科学基金(批准号: 4192069)、北京市科学技术基金(批准号: Z171100000317001)和北京市优秀人才青年拔尖人才基金(批准号: 2017000021223ZK03) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: chenxiangyu@binn.cas.cn

诸多优点,在可穿戴微能源收集中有着广泛的应用 前景^[23-32].近年来,基于 TENG 的可穿戴能源器 件发展迅速,目前已经有基于织物、薄膜、弹性体 等多种材料的 TENG 用于直接或者间接地对人体 能量进行高效收集^[16,33-39].

本文将从 TENG 的基础理论出发, 介绍 TENG 的四种基本工作模式和摩擦起电机理的最新研究 成果. 然后, 根据 TENG 贴敷于皮肤表面或者依附 于人体的衣物、鞋子等附属物分为直接式能源收集

与间接式能源收集两个方面进行讨论^[16],直接式 和间接式能源收集又依据 TENG 的材料类型从织 物类、薄膜类、弹性体类和其他类四个方面展开, 详细地综述基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进 展,图1所示为基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进 展,图1所示为基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进 器,图1所示为基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进 案,图1所示为基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进 展,图1所示为基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进 案,图1所示为基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进 案,图1所示为基于 TENG 的可穿戴能源器件研究进 案,图1所示为基于 TENG 的可穿戴能源器件研究 。 "就是你的方向"。



图 1 基于 TENG 的可穿戴能源收集系统示意图^[40-48] Fig. 1. Schematic diagram of wearable energy system based on triboelectric nanogenerator^[40-48].

2 TENG 的基本工作模式和接触起电的物理机理

2.1 TENG 的四种基本工作模式

基于摩擦起电和静电感应的耦合作用, TENG 可以高效地将低频、不规律的机械能转换为电能. 近年来,为了收集环境中各种形式的能量,人们发 展出了不同结构、类型的 TENG,但是根据摩擦层 的相对运动形式和电极的位置,所有的 TENG 都 可以分为以下四种模式:垂直接触-分离模式、水平 滑动模式、单电极模式和独立层模式^[13,49].图 2(a) 所示为 TENG 四种基本工作模式的示意图^[49].

2.1.1 垂直接触-分离模式 TENG

垂直接触分离模式是最早开发出的工作模式. 该模式下,两种聚合物材料作为摩擦层以面对面的 形式放置,在两种摩擦材料的背面沉积金属电极或 贴敷电极材料,两电极在外电路中连接构成回路. 两种聚合物材料接触后由于对电子吸引能力的不 同会在聚合物表面产生数量相等、极性相反的电 荷.当两种材料受外力分开时表面所带的电荷也会 发生分离,表面带有电荷的摩擦层之间会形成电 场,电场可以在聚合物材料的背电极上形成感应电 势差,进而在外电路中形成电流.当两摩擦层受力



图 2 TENG 的四种基本工作模式和物理机理 (a) TENG 的四种基本工作模式^[49]; (b) 固体与固体接触起电中的电子云势垒模型^[20]; (c) 固体与液体接触起电的电子云势垒模型^[50]

Fig. 2. The four fundamental modes of the TENG and the mechanisms of contact electrification: (a) The four fundamental modes of the TENG^[49]; the overlapped electron-cloud model proposed for explaining contact electrification (b) between solid and solid state^[20], (c) between solid and liquid state^[50].

再次靠近时,正负电荷抵消,摩擦电荷引起的电势 差消失,引起电子回流,进而在外电路产生相反方 向的电流^[19].

2.1.2 水平滑动式 TENG

图 2(a) 中可以看到水平滑动式 TENG 的结构 模型, 其基本结构与垂直接触分离模式相同, 但是 两摩擦层的相对运动方式不同, 水平滑动式的 TENG 中两摩擦层沿着与摩擦面平行的方向相对 运动. 当两种摩擦材料从重合的位置开始相互滑动 时, 处于错开位置的电极受到摩擦电荷形成电场的 作用, 从而在两电极间形成电势差, 连接外电路时 即可形成电流. 当两摩擦层从错开的位置恢复时会 产生反向电流, 这种周期性的重合与分开即可产生 交流输出. 基于水平滑动式的结构, 人们还研制出 栅电极、转盘式、滚筒式等多种 TENG^[51–54].

2.1.3 单电极模式 TENG

不同于上述的两种类型,单电极模式 TENG

只有一个电极. 诸如人体在地板行走的运动方式, 垂直接触-分离和水平滑动式 TENG 的其中一个 电极无法连接, 此时单电极模式 TENG 就可以发 挥作用. 如果结合上述的两种模式, 单电极模式可 以看作垂直接触-分离模式或水平滑动式 TENG 的其中一个电极接地时的特殊情况. 聚合物材料与 电极接触时会在表面产生数目相等、极性相反的电 荷, 当聚合物材料离开电极表面时, 电子沿着导线 从大地流向金属电极从而中和表面的正电荷, 在外 电路中产生电流. 同理, 当带负电的聚合物材料重 新靠近电极表面时, 电极上的电子受到聚合物的电 场力流向大地^[55,56].

2.1.4 独立层模式 TENG

独立层模式可以看作是在单电极模式基础上 发展的一种工作模式,不同之处在于没有选择地面 作为电极,而是采用另外一个导电电极,在工作过 程中,聚合物材料和电极摩擦后产生电荷,带电的 聚合物材料在两个电极上往复运动时,由于静电感 应使两电极之间产生感应电流.该种模式下运动的 物体可以不直接与电极材料接触,从而很大程度上 减少了摩擦层的摩擦、磨损问题,提升了 TENG 的 耐久性^[54,57].

每种模式的 TENG 都有其独特的优势,可以适用于不同的应用场合.由此人们也可以根据实际使用环境来选用和设计不同模式的 TENG,进而达到最好的使用效果,满足实际应用的需要.

2.2 接触起电的物理机理

接触起电是物体表面接触时常见的一种物理 现象, 早在 2600 多年前就有文献记载, 但是对于 摩擦起电的主要机制是电子转移还是离子转移直 到最近才得到实验验证,对于接触起电机理的阐释 将有助于深刻地理解 TENG 的原理并推动 TENG 应用研究的发展. Wang^[20] 和 Xu 等^[58,59] 通过高温 下的摩擦起电现象发现电子转移是固体-固体界面 电荷转移的主要机理,并提出了电子云势垒模型来 理解材料之间的接触起电现象. 电子云是由电子组 成的,这些电子在空间上局限于特定的原子或分子 周围,并占据特定的原子或分子轨道,将一个原子 用一个势阱来表示,在势阱中,外层电子松散地 束缚在一起,形成了原子的电子云.如图 2(b) 所 示, d是电子云之间的距离, E_A 和 E_B 是材料 A, B的电子占据能量, E1和 E2是电子逃离材料 A, B所需要的能量. 在材料接触之前由于势阱的限制 作用电子无法自由转移. 当两种材料接触时, 由于 材料的物理接触, 电子云发生重叠, 原来的单势阱 转变为非对称的双势阱,电子可以从 A 物质的原 子跳跃到 B 物质的原子周围. 在温度不是很高的 情况下,两种材料分离时,大部分从A转移到B的 电子由于势垒 E,将不会返回到 A 中,两种材料之 间的接触起电发生,材料A带正电而材料B带负 电. 当温度升高时, 电子能量波动变大, 此时电子 有更大的概率逃离势阱转移到材料 A 或者空气中. 该模型很好地体现了两种固体材料接触时电荷转 移的机理,并且与实验现象十分符合,但是该理论 是从固体与固体材料的实验中得出,无法直接推广到 固体与液体接触起电的情况,为了进一步研究固 体与液体接触起电的机理, Nie 等^[50] 巧妙地设计 了一套实验装置,通过测量导电液体与聚四氟乙

烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 的电荷转移 量和 PTFE 表面的电荷来研究固体与液体接触起 电的机理. PTFE 薄膜由于具有稳定的化学特性被 选作固体接触层,该工作对不同液体与 PTFE 薄 膜的接触起电过程进行了系统的研究. 实验结果和 理论计算都表明,去离子水与 PTFE 起电过程的 电子转移量占接触起电总电荷转移量的 90% 以上, 从而得到了电子转移是固体与液体接触起电过程 主要机理的证据. 此外将油与 PTFE 膜接触, PTFE 薄膜表面的电势变化与去离子水与 PTFE 接触后 的变化趋势相似,而油中却不存在可以自由移动的 离子,该现象很难通过离子转移的相关理论进行解 释,这也证实了固体液体接触过程的电子转移机 理. 为了更好地理解电子在水分子与 PTFE 分子 之间的转移机理, 文章还提出了如图 2(c) 所示的 分子间电子云模型来进一步解释.

在固体-固体界面,固体-液体界面接触起电的 机理明确为电子转移占据主导地位的同时,如何操 控摩擦层表面的电荷来提升 TENG 的输出逐渐成 为机理研究中重要的方向.离子辐照技术是 2019年提出用于调控聚合物起电特性的试验方法. 鉴于离子辐照具有照射面积可控、照射剂量可调节 和辐照均匀等诸多特性,如图 3(a) 所示, Li 等^[60] 将离子辐照的方法用于高分子材料的起电性能调 控中. 高速运动的离子可以对聚合物材料的化学键 形成剪切作用,材料中旧化学键断裂会产生大量自 由基,这些自由基与运动离子结合,将会重新排列, 形成新的化学键和官能团,从而改变材料的起电性 能.为了深入研究聚合物的官能团种类对其宏观摩 擦起电性能的作用机理, Li 等^[61] 发展了从聚合物 官能团组成和表面态分布的角度去分析调控 TENG 输出的研究方法. 如图 3(b) 所示, 固体与 固体起电模型中,对于得电子能力较强的聚合物基 团,其电子云范围较小,而对于得电子能力较弱的 聚合物基团,其电子云范围较大.根据电负性理论, 在摩擦起电过程中,电子倾向于从电负性弱的原子 跃迁到电负性较强的原子周围,对应于从范围较大 的电子云跃迁到范围较小的电子云上. 在电子转移 发生后,小电子云由于接受电子带负电,大电子云 失去电子带正电,完成了电荷的转移过程.因此, 从得失电子的角度去调控聚合物的官能团,可以从 根本上改变摩擦起电的性能. 从聚合物官能团角度



图 3 聚合物材料的分子结构对摩擦起电效果的影响机制 (a)聚合物材料离子辐照和接触起电过程的示意图^[60]; (b) 主链相同 侧链不同的聚合物电子云模型示意图^[61]

Fig. 3. Influence of molecular structure of polymer materials on triboelectrification: (a) Schematic diagram of ion irradiation and contact electrification of polymer materials^[60]; (b) the main chain is same, the electron cloud range of different groups in the side chain^[61].

来对 TENG 输出进行调控的研究, 对摩擦机理的 深入了解十分重要, 也从材料自身基团的角度出发 对 TENG 的材料筛选起到指导作用.

以麦克斯韦位移电流作为驱动力, TENG 可 以将低频、不规律、分布式的机械能高效地转化为 电能.随着 TENG 研究的不断拓展, 摩擦起电的机 理也逐步深入, Jiang 等^[62]和 Niu 等^[63]将有限元 的方法引入到结构参数等外界因素对 TENG 输出 影响的研究中, 从而得到 TENG 动态运转过程中 的基础物理参数, Li 等^[60,61]将官能团修饰的物理 化学方法运用到摩擦材料自身的修饰改造中,摩擦 材料的筛选和开发有了根本上的指导方法.随着固 体与固体、固体与液体的电子云模型和"王氏跃迁" 等理论的提出,对各种材料之间的摩擦起电机理提 供了更清晰的认识^[50,64].摩擦机理的研究对各种形 式的应用研究有着极其重要的指导作用,在这些机 理研究不断取得突破的同时,从根本上推动了基于 摩擦纳米发电机的各种应用研究.之后相关讨论将 聚焦于可穿戴能源器件领域,详细介绍基于 TENG 的可穿戴能源器件的最新研究进展. 3 基于 TENG 的可穿戴能源器件研 究进展

在基于 TENG 的可穿戴能源器件飞速发展中, 诞生了多种的形式和结构.根据是否与皮肤直接接 触可以分为直接式可穿戴能源器件与间接式可穿 戴能源器件.直接式可穿戴能源器件可以贴敷于皮 肤表面,而间接式的需要依附于人体的衣物、手 套、鞋子等其他附属物^[16].直接式和间接式的可穿 戴 TENG 能源器件又可以根据材料类型分为织 物、薄膜、弹性体等.间接式的能源器件由于无需 与皮肤直接接触,在 TENG 的选材和结构设计上 有更广泛的选择范围,而直接式则需要与皮肤接触, 对 TENG 的生物相容性、舒适性有更加严格的要求.

3.1 间接式可穿戴 TENG 能源器件

3.1.1 织物

通过各种纤维纺织而成的织物基 TENG 具有

柔性、可拉伸等诸多特性,织物可以与人体的衣物 很好地结合在一起,因此在可穿戴器件中有着独特 的优势. 如图 4(a) 所示, Chen 等^[43] 通过一种三维 双面联锁面料制备出了可穿戴式摩擦电织物,作为 纬编纺织的一种特殊结构,该织物具有很好的柔韧 性、透气性和拉伸性.其中使用的两种纤维材质分 别为棉线和尼龙 66, 棉线和尼龙 66 分别采用三股 绞股和四股绞股的工艺制备, 尼龙 66 的纤维表面 通过银包覆和橡胶包覆后即可与棉线进行纺织,纺 织得到的织物不仅可以收集手指按压的能量,也可 以通过织物自身的拉伸和压缩来发电. 在人体手臂 弯曲时即可将机械能转换为电能. 针对织物输出为 交流电而需要额外的整流桥问题, Chen 等[65]利用 衣物中经常存在的静电击穿现象得到了具有直 流输出的摩擦电织物,如图 4(b) 所示,该织物由 普通的尼龙 66 纱 (经向纱) 和尼龙 66 导电纱 (纬 向纱) 纺织而成, 得到了较高的输出性能和能量转 化率. 一块尺寸为 1.5 cm × 3.5 cm 的织物即可 同时点亮 416 颗发光二极管 (light emitting eiode,



图 4 织物基间接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 三维双面互锁的织物基 TENG^[43]; (b) 用于生物运动能量收集的直流纤维基 TENG^[65]; (c) 三维正交编织的 TENG^[66]

Fig. 4. Textile-based indirectly wearable TENG: (a) 3D double-faced interlock fabric TENG for bio-motion energy harvesting^[43]; (b) direct current fabric TENG for biomotion energy harvesting^[65]; (c) 3D orthogonal woven TENG^[66].

LED), 尺寸为 6.8 cm × 7.0 cm 的织物开路电压、 短路电流和转移电荷量分别达到了 4500 V, 40 µA, 4.47 μC. 传统的织物大部分是二维结构, 为了进一 步提升输出性能, Dong 等[66]结合不锈钢/聚酯纤 维混纺纱、聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 涂层聚能纱和非导电粘合纱等多种材料, 研制了一种具有三维正交机织结构的织物基 TENG, 该装置独特的三维结构设计使得输出性能 有了明显的提升,在3Hz的敲击频率下输出的能 量密度达到了 263.36 mW/m². 从图 4(c) 中可以看 出三维织物的形貌,在拉伸、折叠、卷曲等多种模 式下都可以正常工作,在用手部敲击或者脚部踩踏 的情况下均可以点亮多盏 LED 灯泡. 随着织物基 TENG 的不断发展, 摩擦电织物可以像普通的织 物一样通过机器纺织的工艺来加工,极大地提升了 制备的可靠性和便捷性,在织物二维结构不断优化 的同时还逐步延伸出厚度方向上的结构创新, 使输 出性能不断迈上新台阶,具有巨大的应用潜力.因 此,我们认为织物基 TENG 是目前最有前景实现 商业化应用的可穿戴能源收集装备.

3.1.2 薄 膜

重量和体积是可穿戴器件发展中的一大挑 战,薄膜基 TENG 通常具有超薄的厚度,因此在 提高 TENG 的轻便性、便携性方面有独特的优势. 如 图 5(a) 所示, Chen 等^[67] 开发了一种基于薄膜材 料的单电极模式柔性 TENG, 其中聚全氟乙丙烯 (fluorinated ethylene propylene, FEP) 作为摩擦 层,氧化铟锡 (the indium tin oxides, ITO) 通过 磁控溅射的工艺喷溅在 FEP 表面作为导电层, 而 聚丙烯 (polypropylene, PP) 通过粘附的方式贴在 ITO 表面作为衬底,得到的 TENG 透明度较好, 实验中可以清楚地看到背后的图标. 在实际的使用 中发现,将该装置放置于腋下,在行走时可以点亮 LED 灯泡,当 TENG 放置于鞋底中时也表现了较 好的发电能力. Cui 等 [68] 设计了一种基于尼龙膜 和涤纶膜材料制备的可穿戴 TENG, 通过收集人 体行走时手臂摆动和身体之间的摩擦能并转换为 电能. 如图 5(b) 所示, 紫色条纹表面和橙色条纹表 面分别是由尼龙和涤纶组成的摩擦层. 在测试过程 中发现,该TENG输出的开路电压和短路电流分 别达到了2 kV和0.2 mA,并且在经过折叠、揉搓 和清洗的过程后依然可以保持很好的输出性能,在 与衣物结合作为可穿戴能源收集器方面有很强的

制备超薄膜的常用手段, Du 等^[69] 就报道了一种通 过聚乙烯醇和聚偏氟乙烯混合纺丝工艺获得的纳 米薄膜,这种薄膜可以在少量水的辅助下贴敷于皮 肤表面而无需额外的粘结剂,在保持舒适性和透气 性的同时有很好的输出性能.图 5(c) 为该 TENG 的结构示意图,其中的泡沫层作为器件使用过程中 的缓冲层,铝箔作为电极,FEP 材质的聚合物薄膜 作为摩擦层,经过混合纺丝工艺获得的纳米薄膜作 为另外一个摩擦层,可以看到在器件弯折过程中两 个摩擦层之间发生了明显的接触分离现象.此外, 实验中将制备的 TENG (76 mm × 113 mm) 安装 在乳胶手套上可以成功驱动电致发光环.为了更方 便地获得更薄的膜结构, Chen 等^[70] 设计了一种厚 度仅为 102 μm 的可拉伸 TENG, 其中炭油脂涂敷 在弹性体薄膜的表面作为可拉伸电极从而实现电 极尺寸的精确控制.为了进一步提高 TENG 的输 出,文中还提出了一种简单高效的表面修饰方法, 首先将弹性体薄膜进行紫外照射处理将薄膜表面 固化,然后将薄膜放置于设计好的模板上压印,从 而将模板上的图形转移到弹性体薄膜的表面,对薄 膜进行 80 ℃ 加热的过程后再进行低温冷却的热 处理工艺即可得到表面图案化的薄膜,提升了摩擦 起电时的接触面积.采用该工艺将 TENG 应用到 手套上得到如图 5(d) 所示的装置, 当手套与不同 材料接触时即可实现摩擦发电,这种超薄、拉伸性 好、电极可以精确控制的 TENG 在可穿戴能源器 件领域有着极大的应用前景.由于薄膜结构的厚度 薄、重量轻,在手部这种十分灵活的部位不会给人 带来额外的使用负担,对人体自身运动造成的阻碍 几乎可以忽略,在一些特殊的应用领域,要求外部 器件对人体的影响较小的情况下,薄膜基 TENG 有着独特的优势.

竞争力.除了上述的常规薄膜,静电纺丝工艺也是

3.1.3 弹性体

基于弹性体的 TENG 具有很好的可拉伸性, 可以抵抗各种复杂的形变,其独特的结构使 TENG 在防水、抵抗外部环境干扰方面有独特的 优势,因此弹性体结构的 TENG 也获得很多研究 者的关注.Yi等^[45]开发了一种质地柔软、可拉伸、 全封装的可拉伸 TENG,由于特殊的结构设计,该 TENG 可以收集几乎所有形式形变的能量.材料 表面的疏水性和装置的密封结构确保了 TENG 的 防水性,甚至可以经过水洗后再次使用.TENG 的



图 5 薄膜基的间接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 超薄的单电极模式 TENG^[67]; (b) 可穿戴的 TENG^[68]; (c) 表面的透气 TENG^[69]; (d) 超薄的 TENG^[70]

Fig. 5. Thin film-based indirectly wearable TENG: (a) An ultrathin flexible single-electrode TENG^[67]; (b) wearable triboelectric generator^[68]; (c) gas-permeable on-skin TENG^[69]; (d) TENG with ultrathin thickness^[70].

结构示意图如 6(a) 所示,该 TENG 的两个摩擦层 由可拉伸炭黑电极和电极上的硅橡胶组成,两个摩 擦层之间留有 1 cm 的间隙从而实现两个摩擦层之 间的接触分离,该结构还复合了可拉伸的超级电容 器实现发电后的电能存储.如 6(a) 插图中所示,将 可拉伸的 TENG 放置于人体的肘关节,在弯曲胳 膊的过程中即可点亮多盏 LED.为了解决复杂形 变下能量单元的工作问题,Guo 等^[71]开发了一种 一体式自充电能源包用于驱动可穿戴电子器件,如 图 6(b) 所示该 TENG 为"三明治"结构,其中由银 纳米线制备的导电膜作为可拉伸电极,电极两侧的 硅胶作为摩擦层, 在对 TENG 进行拉伸的过程中, 导电电极的电阻可以保持在 50 Ω 以下, 展现了该 电极具备复杂形变下的低阻值特性. 弹性体结构在 水下工作环境下有着独特的优势, Zou 等^[72] 就开 发了一种模仿电鳗细胞膜离子通道结构的水下 TENG, 通过流体流动引起的摩擦起电效应和静 电感应, 该仿生可拉伸 TENG 可以在水下产生 10 V 的开路电压. 如图 6(c) 所示, 将该装置贴附 在肘关节后放置于水下, 手臂不同的弯曲角度可以 产生不同的电压, 在弯曲至 90°时可以产生 5 V 左 右的电压, 将装置安装在肩部, 用手触碰时发出的



图 6 弹性体结构的间接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 可拉伸的防水 TENG^[45]; (b) 自充电能量包^[71]; (c) 可水下使用的 TENG^[72]; (d) 全弹性结构的 TENG^[73]

Fig. 6. Elastomer-based indirectly wearable TENG: (a) Stretchable and waterproof TENG ^[45]; (b) self-charging power package^[71]; (c) a bionic stretchable nanogenerator^[72]; (d) fully elastic TENG^[73].

电量可以点亮 12 盏红光 LED 灯, 组成 SOS 字母 形状的求救信号.除了可以水下使用的优点,弹性 体的变形能力也使 TENG 具备收集多维度能量的 优势, Ren 等^[73]设计了一种全部由弹性体制备的 单电极模式 TENG,其中由 PDMS 制备的弹性体 材料作为摩擦层,如图 6(d)所示,为了增大接触面 积在硅胶表面做出微小的毛刺阵列,通过 PDMS 与炭黑混合得到所需的可拉伸电极,该 TENG 在 受到法向力和切向力时都可以有较高的输出,其中 在受到 1.5 MPa 的法向作用力时可以产生 30 V 左右的输出电压,并且输出电压与压力有很好的线 性关系,在将机械能转换为电能的同时也可以实现 压力的传感.弹性体结构比较容易实现封装进而对 外部复杂的自然环境有很好的抵抗作用,我们相信 弹性体基 TENG 在特殊、复杂的环境中有着不可

替代的独特优势.

3.1.4 其他

除了上述比较容易分类的材料体系,也出现了 一些实现特殊功能的新奇设计. Mule 等^[74]提出了 一种可以规避外界湿度对 TENG 输出性能影响的 袋状包裹结构 TENG,摩擦材料表面的微观结 构对提升 TENG 工作时的接触面积有很大的提 升,制备的包裹结构 TENG 的能量密度达到了 25.35 W/m²,并且在外界的空气相对湿度从 35% 上升到 81% 的过程中输出依然保持稳定,而对于 未进行包覆的 TENG,在湿度上升的过程中器件 的输出性能急剧下降,因此外部的袋装包裹结构 对 TENG 的环境适应性有很大的提升. 如图 7(a) 所示,该 TENG 属于典型的垂直接触-分离模式, 其中修饰有表面纳米结构的 PDMS 和尼龙复合层 作为摩擦层,铝箔作为背电极,表面通过压印的方 式得到凹凸不平的表面增大摩擦面积,该装置可以 作为一个挂件贴附在书包上,在人体走路和跑步时 可以分别输出 13 和 130 V 的开路电压. 为了进一 步优化 TENG 的设计, Wang 等^[75] 开发了基于弹 性体材料和螺旋内电极的 TENG, 该 TENG 具备 柔性、可拉伸性、各向同性等多种特性,具有可编 织、防水、表面电荷密度大等诸多优势. 如图 7(b) 所示,该 TENG 主要由两部分组成,一部分是管状 的聚合物层和背部的电极 (外电极), 另一部分是贴 敷在管内表面的带状内电极,内电极沿着管的方向 成螺旋状延伸. 该结构可以很好地与衣物、鞋子结 合作为可穿戴的能源器件,图7(b)中展示了将其 纺织于织物和安装于鞋子的应用, 慢跑的过程中, 诸如电子手表和健身追踪器在无需电路管理模块 的情况下可以被该 TENG 直接驱动. Lin 等[47] 开 发了一种基于 TENG 的低成本心跳监测系统, 通 过收集人体运动时产生的能量实现了对心跳监测 网络的成功驱动.为了提高输出性能,还对 PTFE 表面进行了电感耦合等离子体处理工艺. 从 图 7(c)的插图可以看出,在处理后表面有阵列状的纳米结构.在人体低频的运动下,TENG 通过铜与 PTFE 的摩擦实现了最高 2.28 mW 的输出功率,能量转换效率达到 57.9%,输出的电能与传感器模块、电路管理模块、信号发射模块结合可以实现对心跳的动态自驱动检测.综上所述,间接式可穿戴 TENG 的选材对材料的生物兼容特性没有很高的要求,因此其应用设计更为灵活,选材也偏重于轻便与柔软的特点,研究的重点集中在能量的高效转化以及有实用价值的应用方向,为了满足一些独特的使用场景和使用需求,未来将会出现多定制化、功能化的 TENG 去进一步推进间接式可穿戴TENG 的发展.

3.2 直接式可穿戴 TENG 能源器件

相比于间接式可穿戴 TENG 能源器件,直接 式 TENG 需要直接贴敷于人体皮肤表面,除了可 穿戴器件的常规要求,与皮肤的直接接触对材料的 舒适性、透气性、生物相容性等的要求更高,需要 对 TENG 的选材进行更加严格的筛选,对 TENG 的结构进行更多的创新.



图 7 其他材料组成的间接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 可穿戴的袋式 TENG^[74]; (b) 纺织于衣物或安装在鞋底的 TENG^[75]; (c) TENG 供电的自驱动系统^[17]

Fig. 7. Wearable TENG with special structure: (a) Wearable pouch-type TENG^[74]; (b) TENG weaved into a coat and assembled under shoes^[75]; (c) TENG enabled body sensor network^[47].

3.2.1 织物

相比于间接式织物基可穿戴 TENG 能源器件, 直接式 TENG 需要直接贴敷于人体皮肤表面,对 TENG 的材料和结构要求更高. Dong 等^[76] 报道 了一种具有高度延展性和耐洗性的全纱线结构自 充电织物,通过纬编纺织工艺将 TENG 与超级电 容器纺织于同一织物中,该织物可以将人体运动的 能量转换为电能并进行存储. 纺织得到的摩擦电织 物在人体运动时可以产生 85 mW/m² 的峰值功率, 可以同时点亮 124 盏 LED. 如图 8(a)所示,其中 的可拉伸 TENG 织物采用在涤纶混纺丝表面包覆 硅橡胶的工艺制备,自充电的织物器件可以安装在 鞋子、衣物甚至直接带在手腕,在手敲的情况下就 可以驱动温度湿度计或者计算机的持续工作.由于 特殊的选材和纬编纺织制备工艺,自充电织物可 以清洗或者与其他织物结合进行工作,具有很强 的拓展性和实用性.为了进一步提升输出性能, Xiong等^[77]将疏水性纤维素油酰酯纳米粒子包裹 的黑磷引入到 TENG中,将其作为一种协同的电 子捕获涂层,使织物基的 TENG 具有长期的可靠 性和出色的输出性能,全纤维的组成结构使整个设 备易于折叠、扭曲和拉伸.图 8(b)所示为摩擦电织 物的结构示意图,可以看出,该织物由三种基于涤 纶的不同纤维织物构成,织物基 TENG 在肘臂、肩 臂部位受到拍打时即可产生电能.除了通过纺织工 艺,单根纤维通过盘绕固定于织物中也可实现发 电,Lai等^[78]开发了一种基于单根纤维的新型



图 8 织物基直接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 一种高度可拉伸、可水洗的全纱 TENG^[76]; (b) 具有黑磷包覆结构的 TENG^[77]; (c) 单根纤维组成的 TENG^[78]; (d) 单股纤维纺织的柔性摩擦电纳米发电机^[79]

Fig. 8. Textile-based directly wearable TENG: (a) A highly stretchable and washable all-yarn based self-charging knitting power textile^[76]; (b) skin-touch-actuated textile-based triboelectric nanogenerator^[77]; (c) single-thread-based TENG^[78]; (d) flexible single-strand fiber-based woven structured triboelectric nanogenerator^[79].

TENG,将发电纤维盘绕成弯曲的形状附着在弹性 织物中用于能量的收集. 能量收集纤维由硅橡胶包 覆的不锈钢钢丝组成,将能量收集纤维与弹性织物 结合,可以将多种形式的机械能转换为电能用于驱 动商用的智能手表. 此外由于该种模式的 TENG 结构简单,可以很方便地与多种纤维基的自驱动系 统结合. 如图 8(c) 所示, 该 TENG 为典型的单电 极工作模式,其中皮肤作为摩擦层,从而对 TENG 的结构进行了极大的简化. 将织物盘绕在手腕的部 位,在用手拍打、敲击时产生的电能经过电路管理系 统的处理可以直接驱动电子手表的运转. Park 等^[79] 通过优化电极结构开发出了一种高度可拉伸的单 根纤维组成的 TENG, 该装置在与皮肤接触分离 的过程可以输出 34.4 μW/cm² 的能量密度. 图 8(d) 所示为纺织后的织物基 TENG 结构, 实验中首先 制备出直径为 0.8 mm 的硅胶并固化, 然后将外部 镀金的铜线规则地盘绕在硅胶纤维表面,将盘绕有 导线的硅胶纤维浸入到硅胶液体进行固化封装,最 后将得到的纤维纺织为织物结构, 镀金的铜导线作 为电极, 硅胶作为摩擦层, 将该织物基 TENG 放置 于鞋底的鞋后跟部位,即可将行走过程中脚后跟与 鞋底接触分离的能量转换为电能.

3.2.2 薄 膜

薄膜的厚度薄、质量轻,直接贴敷于皮肤给人 体带来的不适感较低.此外,对于薄膜结构来说, 人为地引入褶皱可以有效地提升接触面积进而使 输出性能得到提升, Yang 等^[80] 就发展了一种基于 蛇纹图案电极和波浪形聚酰亚胺摩擦层的柔性薄 膜基 TENG, 由于 TENG 独特的结构设计可以收 集挤压、拉伸两种模式的机械能. 压缩模式的工作 状态下, TENG 在 44 MΩ 的负载下输出的功率密 度达到了 5 W/m², 并且在曲率半径为 36 cm 的曲 面上依然可以保持稳定的输出. 如图 9(a) 所示为 TENG 的制备流程,首先制备出稳定的 PDMS 基 底,然后通过磁控溅射在基底上制备蛇纹状的铜电 极,最后在两层电极之间加入经过高温退火处理的 波浪状聚酰亚胺,聚酰亚胺薄膜不仅作为摩擦层, 也发挥了电极之间间隔物的作用. 在实验条件下, 用手指轻轻触碰的情况下就可以点亮多盏灯泡.为 了增大摩擦起电时的接触面积, Qin 等^[81] 报道了 一种具有起伏三维表面结构的单电极模式 TENG, 其中有褶皱结构的纳米纤维膜作为摩擦层,由于摩 稳定性. 图 9(b) 所示是 TENG 的结构示意图, 聚 偏氟乙烯六氟丙烯的纳米纤维膜作为摩擦层粘附 在氧化石墨烯电极上,并且可以通过改变弹性体的 预应变来控制膜的起皱程度,对于一块尺寸为 3 cm × 3 cm 的 TENG, 在与尼龙材质的薄膜触碰 时产生的电量可以点亮 30 盏 LED. Wu 等^[82] 采用 超声波焊接技术将导电镍网和乙丙烯薄膜结合制 备出 TENG, TENG 的拱形结构赋予其优异的性 能,诸如输出高、抗破坏、长期使用过程中具有稳 定性. 在 9 MΩ 的外接负载下, TENG 可以输出 36 mW/m² 的峰值功率密度. 该装置的结构示意图 如图 9(c) 所示,该 TENG 主要由镍导电网和氟化 乙烯丙烯共聚物组成,工作模式为典型的接触分离 模式. 实际使用中,用 TENG 产生的电能对电容器 充电,经过50s的充电后电容可以驱动科学计算 器的正常工作, TENG 处于工作状态下可以直接 点亮 19 盏 LED. 直接贴敷于皮肤表面的薄膜基 TENG 大部分需要皮肤作为其中的一个摩擦层, 工作模式以单电极模式为主,该种状态下输出性能 相比于垂直接触分离有一定的下降,因此为了提升 输出性能,通常会设计褶皱的表面结构来提升接触 面积进而获得更好的输出性能. 贴敷于皮肤表面的 膜材料透气性和抗菌性也是需要考虑的重要问题, 透气性不好的情况一方面会降低人体使用的舒适 性,另一方面运动过程容易出现流汗等情况进而影 响 TENG 的输出. 此外, 可穿戴能源器件的健康问 题也受到越来越多的关注,材料的抗菌性也是一个 重要的研究方向. Peng 等⁸³ 开发了一种基于 TENG 的透气、可降解、抗菌的自供电全纳米纤维 电子皮肤,实现了机械能收集和人体全身生理和关 节运动信号的自驱动传感.如图 9(d) 所示,通过将 聚乳酸-羟基乙酸共聚物和聚乙烯醇纳米纤维膜分 别作为摩擦起电层和基底, 银纳米线作为中间层, 形成了具有多层交错纳米纤维网络和众多三维微 纳孔洞结构的电子皮肤,有利于人体皮肤与外界环 境的热湿传递.同时,该电子皮肤具有非常好的抗 菌性能,能够有效抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌 的生长,阻止细菌感染.伴随着可穿戴能源器件能 量收集能力的逐步提升,舒适性和健康问题也会受 到广泛的关注,我们相信未来会有更多的工作在提 升能量转换效率的基础上,实现功能性与舒适性、 健康的协同发展.

擦材料和结构的优化,该 TENG 具有很好的输出



图 9 基于薄膜的直接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 柔性可拉伸的 TENG^[80]; (b) 基于纳米纤维膜的 TENG^[81]; (c) 柔韧、轻巧的 TENG^[82]; (d) 具有抗菌特性的 TENG^[83]

Fig. 9. Thin film-based directly wearable TENG: (a) Flexible and stretchable TENG^[80]; (b) crumpled nanofibrous membranes based TENG^[81]; (c) a flexible, lightweight TENG^[82]; (d) a breathable and antibacterial TENG^[83].

3.2.3 弹性体

弹性体可拉伸、易变性的特性使其在直接式可 穿戴能源器件中也受到了关注. Pu 等^[84] 开发了一 种将弹性体与离子水凝胶结合的透明可拉伸 TENG,达到了1160%(单轴应变)的超高可拉伸性 和可见光范围内 96.2% 的透明度. 在工作模式下 收集人体运动的能量可以输出 35 mW/m² 的峰值 功率密度. 该装置的工作原理如图 10(a) 所示, 在 离子凝胶接地的情况下, 该 TENG 以单电极模式 工作, 外部的薄膜即可与弹性体表面发生接触起电 现象. 将装置粘附于手部的皮肤表面时, 用另一只 手敲打的过程可以给容量为 2.2 μF 的电容器充电, 进而驱动手表工作. 该 TENG 具有可拉伸性好、透 明度高、输出稳定、成本低的优势, 在未来有很大 的应用潜力. Lai 等^[44] 开发出一种电鳗皮肤仿生的 TENG. 选用银纳米线构成的导电网络作为电极,选用硅胶 (Eco-flex 00-10)作为摩擦层和封装材料.如图 10(b)所示,制备得到的 TENG 具有优异的拉伸性能和可变形性.将装置戴在手臂上即可将手拍打时的能量转换为电能,通过电容器将电能进行存储,在经过 100 s 左右的充电后可以驱动电子手表的正常运转. Shi 等^[85] 提出了一种基于导电高分子 (PEDOT:PSS)的可拉伸 TENG. 其中导电高分子 (PEDOT:PSS)采用模板法制备并作为电极,硅胶作为摩擦材料.如图 10(c)所示,该器件具有很好的拉伸性能,在 X 方向可拉伸 300%仍没有出现裂纹,并且在超过的 10000次的拉伸后依然保持稳定的输出性能.在测试者持续拍打位于手臂的 TENG 时,可以轻易地通过电容器驱动手表工

作,展现了 TENG 在能量收集和转化方面的出色性能.弹性体结构使 TENG 具有很强的可拉伸性,此外该结构便于封装,具有很好的抗外部环境干扰能力.作为直接与皮肤接触的可穿戴 TENG,在考虑透气性的同时,还需要考虑弹性体的重量,相比薄膜和织物,弹性体通常具有较厚的厚度和较重的质量,实际使用中的重量和透气程度也是不可回避的问题.弹性体基 TENG 的电极结构对整个装置的拉伸变形能力十分重要,目前已经有凝胶、导电高分子、银纳米线等多种电极,我们相信未来电极材料的突破将推动弹性体基能源收集器件迈向新的台阶.

3.2.4 其他

除了上述的织物、薄膜、弹性体三种典型材料, 还有一些新型的直接式可穿戴 TENG, 这些独特



图 10 基于弹性体的直接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 可拉伸的透明 TENG^[84]; (b) 电鳗皮肤仿生的 TENG^[44]; (c) 基于导 电高分子电极的 TENG^[85]

Fig. 10. Elastomer-based directly wearable TENG: (a) Ultrastretchable, transparent TENG^[84]; (b) electric eel-skin-inspired TENG^[44]; (c) a liquid PEDOT:PSS electrode-based stretchable TENG^[85].

的设计可以满足一些特定的需求. 电极材料是限 制 TENG 可拉伸性的重要因素,为了获得更好的 拉伸性能, Yi 等^[48] 将导电液体用作 TENG 的电 极,图 11(a) 所示为 TENG 的结构示意图与实际 应用展示, 200 µm 厚的橡胶作为摩擦层, 导电液体 作为电极.为了提升输出性能,橡胶表面通过电感 耦合等离子体刻蚀出规则的几何结构.由于其独特 的设计,该 TENG 在应变达到 300% 时依然可以 保持稳定的输出性能.此外,常见的水就可以作为 导电液体,极大地扩展了电极材料的选择范围.将 手镯状的 TENG 佩戴于手腕部位, 在用手敲击的 情况下产生的电能可以点亮 80 盏 LED 灯泡. 人体 行走过程中脚部的能量也不可忽视, Lin 等^[86] 开发 了一种安装在鞋底的防水高性能 TENG 用于将人 体运动的能量转化为电能为可穿戴电子器件供电, 在工作过程中发电机开路电压和短路电流分别达 到 528 V 和 81.2 μA. 如图 11(b) 所示, 该 TENG 具有气垫结构,当脚部赋予鞋底压力时,其中的铜 电极与橡胶接触进而产生接触起电现象,与此同时 两层膜之间的气体会聚集在气囊部位使气囊膨胀, 在鞋底受到的压力释放时, 气囊中的气体会返回到 摩擦层之间进而使摩擦层分离,借助气囊的作用在 人体行走过程中两摩擦层即可实现接触分离将机 械能转换为电能. 在人体行走过程中鞋底的 TENG 产生的电量可以点亮 375 盏 LED, 并且可以驱动 安装在衣服上的警示灯, 发出"小心""可以通行"等 信号. 此外该密封结构具有很好的防水性, 在水中 依然可以保持稳定的输出性能.

3.3 小 结

从直接式和间接式能源收集方式出发,将近几 年可穿戴能源器件领域代表性工作的输出性能在 表1中进行了系统的总结和对比.整体而言,目前 可穿戴能源器件的尺寸大部分在 30 cm² 以下, 并 逐步向 10 cm² 以下的尺寸发展, 超过 50 cm² 的器 件数目较少,这与可穿戴器件的小型化发展趋势十 分符合.从开路电压来看,基于织物材料的 TENG 可以输出比较高的电压,甚至达到了上千伏特的量 级. 此外, 织物基 TENG 也出现了最高的峰值功率 密度,很大程度上是由于织物可以做出三维结构, 收集能量的能力获得极大提升. 基于织物和薄膜材 料的 TENG 功率密度相对较高, 而基于弹性体材 料的 TENG 往往具有比较厚重的设计, 功率密度 较低,很多弹性体的相关工作文中没有提到功率密 度的相关结果. 作为能源收集器件, 在尺寸逐渐减 小的趋势下实现越来越高的功率密度依然是很长 时间内需要解决的重要问题.



图 11 其他材料组成的直接式可穿戴能源器件研究进展 (a) 导电液体作为电极的摩擦纳米发电机^[45]; (b) 密封腔结构的摩擦 纳米发电机^[86]

Fig. 11. Directly wearable TENG with special structure: (a) A highly shape-adaptive TENG based on conductive liquid^[48]; (b) an airtight-cavity-structural triboelectric nanogenerator^[86].

	分类	主要材料	尺寸/cm ²	开路电压 V _{OC} /C	短路电流 I _{SC} /μA	转移电荷量 Q/nc	峰值功率密度 P/mW·m ⁻²
	织物	聚酯纤维、不锈钢[66]	18.0	45	1.80	18.0	263.36
		尼龙66 ^[65]	47.6	4500	40.00	4470.0	_
间接式_	薄膜	炭油、弹性体膜[70]	9.0	115	3.00		_
		聚丙烯、氧化铟锡、氟化乙烯丙烯共聚物[67]	65.0	150	60.00	100.0	1320.00
	弹性体	硅橡胶、炭黑、聚吡咯[45]	26.6	120	3.60	239.4	_
		硅橡胶 银纳米线[71]	28.0	250		160.0	_
_ 直接式_	织物	黑磷、纤维素油酰酯[77]	49.0	880	40.00	4000.0	5500.00
		硅橡胶 不锈钢 聚酯纤维[76]	16.0	150	3.00	52.0	85.00
	薄	聚乳酸、聚乙烯醇、银纳米线[83]	16.0	95	3.00	30.0	130.00
		聚偏氟乙烯-六氟丙烯、氧化石墨烯、弹性体[81]	9.0	80	1.67	30.0	500.00
	弹性体	聚二甲基硅氧烷、离子水凝胶、VHB ^[84]	12.0	145	1.50	47.0	35.00
		聚乙撑二氧噻吩掺杂聚 (苯乙烯磺酸盐)/硅橡胶 ^[85]	18.0	265	24.90	85.0	14.00

表 1 可穿戴能源器件输出特性对比 Table 1. The output performance of wearable electronics.

4 电路管理模块

由于 TENG 的输出特点,目前报道的大部分 可穿戴 TENG 都不能直接用于驱动电子器件的运 行.首先,由于外界机械能的随机性和 TENG 固有 的电容特性,TENG 的输出信号为典型的脉冲信 号,并且频率具有随机性,此外 TENG 的输出电压 通常为几十伏、上百伏,而输出电流为μA 甚至 nA 级别,这与电子器件需求的电能不匹配.TENG 的内阻极大,如果将传统的变压器用于能量管理会 造成系统的能量转换效率较低.如图 12(a)所示, 能量存储装置发挥了类似于蓄水池的作用可以将 电量储存并且经过调制后释放,但是 TENG 直接 与能量存储单元结合的能量转换效率低^[41],在一 定程度上限制了其应用.

为此在实际的使用过程中需要精妙设计的电路管理模块参与,对电信号进行调制整流后使用或者存储于离子电池、超级电容器中为电子器件供电.电路管理模块是基于 TENG 的可穿戴能源器件走向实际应用、真正迈向自驱动可穿戴器件不可缺少的一环,伴随着 TENG 作为能量收集器件的不断发展,电路管理模块也在持续跟进,在提升能量转换效率和电能存储方面取得了诸多进展. Zi 等^[41]开发了运动触发的开关,通过调节电路系统中的电荷流动来最大化能量存储效率.理论和实验结果都证明了设计的电荷流动环路可以提高充电速度,提升能量储存效率到 50%,饱和电压至少 提高了两倍.其中设计的充电环路如图 12(b) 所 示,充电环路按照 I-II-III-IV-V-VI-I 的顺序循环往 复,其中开关的功能是通过产生瞬时短路来实现电 荷的完全转移,因此在下一个半周期,有更多的可 用电荷为储能装置充电,进而提升了充电性能.为 了进一步提升转换效率, Niu 等^[40] 开发了一种基 于电路管理模块的自充电能量系统,可以应用于所 有类型 TENG 的脉冲式能量,将交流电转换为直 流电的效率达到 60% 左右, 该自充电系统可以提 供持续的直流输出或者持续驱动诸如温度计、计步 器、无线传输系统等电子器件的工作.如图 12(c) 所示为电路示意图,首先通过桥式整流电路将 TENG产生的能量存储于电容器中,然后将电容 器中的能量转移到最终的能量储存单元中.为了规 避电能从小电容到大电容 (或电池)转移过程中的 能量损失,引入了两个可以根据电压自动选择闭合 或开启的逻辑开关,进而提升能量转移过程中的转 换效率. 在此基础上, Pu 等^[12] 开发了一种最大化 能量转移效率的电路管理系统,该系统在低至 1 Hz 的电信号频率下, 以 80% 的能量转换效率将 TENG 的匹配电阻从 35 MΩ 降低到 1 MΩ, 后续存 储于1mF电容器中的能量提升了128倍. 图 12(d) 所示为系统的电路示意图,其中的开关可以根据 TENG 传输过来的能量选择开启或者关闭,进而 将 TENG 获取的能量最大化利用, 此外该开关还 可以实现能量从谐振电路单元到直流电的控制.电 源管理系统能量转换效率不断提升,并且可以适用 于多种模式的 TENG, 但是上述的电源管理系统

都不可避免地需要外部电源供能,因此自驱动开关 在进一步提升能量转换效率方面就显得尤为重要. Liu 等^[87]就提出了一种基于分形设计的开关电容 换能器 (FSCC),它具有转换效率高、输出阻抗小和 静电电压适用性强等特点.作为具有双功能输出的 电源管理系统,它在脉冲模式下可提供超过 67 倍的电荷提升和 954 W/m²的功率密度,在恒流 模式下可获得超过 94% 的总能量传输效率.图 12(e) 所示为 FSCC 的工作原理示意图,该系统对 TENG 电源管理向多功能输出方向发展具有重要的指导 意义.

发展通用的能量管理电路对自驱动系统的构 建十分重要,一方面需要继续提升能量管理模块的 能量转换效率,在能量转换的次数不能减少的情况 下,能量转换的效率提升就成为整个系统能量转换 效率的决定因素,另一方还应努力实现能量管理电 路的柔性化,进而在 TENG 柔性的基础上构建柔 性的自驱动系统.



图 12 电路管理系统研究进展 (a) 自驱动系统结构示意图; (b) 高效存储 TENG 产生的能量^[41]; (c) 一个通用的自充电系统^[40]; (d) 通用的能量管理策略^[12]; (e) 基于分形设计的开关电容换能器^[87]

Fig. 12. Advances in power management circuits: (a) Self-charging power systems; (b) effective energy storage from a triboelectric nanogenerator^[41]; (c) a universal self-charging system^[40]; (d) universal power management strategy^[12]; (e) switched-capacitor-convertors for output power management^[87].

5 总结与展望

该综述从直接式能源收集和间接式可穿戴能 源器件能源收集两部分详细介绍了基于 TENG 的 可穿戴微能源领域器件的研究进展,对涉及的织 物、薄膜、弹性体分类并逐一介绍,还关注了可穿 戴微能源器件实际应用中所必须的电路管理模块 研究进展. 这些研究提升了基于 TENG 的可穿戴 能源器件自身的高效性、舒适性、实用性,并且逐 步从单一的可穿戴能源收集器发展到可以实际应 用的自驱动系统. 可穿戴微能源器件的迅速发展将 极大地推动可穿戴系统的发展,我们相信多功能、 自驱动的可穿戴电子器件将会离实际生活越来越 近. 尽管基于 TENG 的可穿戴能源器件飞速发展, 但是 TENG 作为诞生仅仅 8 年的新兴能源收集技 术,还有很多的理论和实际应用的问题有待解决, 在 TENG 收集人体能量领域的研究不断拓展的同 时,还需要进一步深入解决在实际应用中面临的诸 多挑战:

1) TENG 作为可穿戴能源器件,其使用环境 十分复杂.直接与皮肤接触的 TENG,在工作环境 中除了空气湿度、尘埃等外界自然条件,还要考虑 人体运动中的汗液对输出的影响,在复杂的实际使 用环境中保持输出稳定性仍然是一个巨大的挑战;

2)可穿戴能源器件对材料的要求逐渐增加, 材料的拉伸性、透气性、防水性等都要满足设计要求.在未来还会逐渐对材料的抗菌性、舒适性、耐久性等有更多要求.在满足上述条件的前提下保持低的成本和简易的加工流程,方便大规模生产使用,这亟待材料科学的突破来解决;

3) 由于 TENG 自身的输出特性, 发出的电能 很难直接用于驱动电子器件, 所以将 TENG 发出 的电量调制整流后用于后续电子器件使用的电路 管理模块在实际使用中扮演了十分重要的作用. 虽 然 TENG 目前已经可以做成柔性可穿戴模式, 但 是电路管理模块涉及的很多电子器件还很难具备 柔性和拉伸性, TENG 的柔性与电路管理的刚性 存在着不匹配的现象, 这需要柔性电子器件、柔性 电路的发展来逐步解决;

4) 如何进一步提升基于 TENG 的可穿戴能源 器件能量转换效率问题. 人体的能量具有低频、随 机、能量品质低的特点, 在经过 TENG 的能量转换 之后还需要电路管理模块的处理才能供给电子器 件的使用, 其中涉及了两次甚至多次的能量转换, 导致整体系统的能量转换效率较低, 一方面在 TENG 收集人体能量的效率不断提升的同时, 也 要不断提高电路管理模块的效率使收集到的能量 可以更多的用于驱动电子器件的使用;

5) 输出性能是衡量能量收集器件的重要物理 量, 但是不同文献报道中给出的输出性能指标不尽 相同, 有些文章甚至缺少功率密度等关键的指标. 在可穿戴器件领域, 通常选用面积功率密度, 而忽 略了器件的厚度. 对于功率密度相同的织物、薄 膜、弹性体, 其结构与材料不同, 重量、体积也不尽 相同. 输出相同的情况下, 弹性体往往需要更多的 重量, 目前很难横向去对比和评价不同类型 TENG 的输出性能. 因此, 也急需一个完善的输出性能评 价机制, 将结构与材料等因素考虑在内对不同类型 的 TENG 有公平的对比.

我们相信伴随着材料科学、电子信息技术等的 不断发展,会有越来越多的可穿戴电子设备进入每 个人的生活,未来的生活在这些技术的支撑下会更 加便捷、更加健康、更加舒适.

参考文献

- Khalid S, Raouf I, Khan A, Kim N, Kim H S 2019 Int. J. Precis. Eng. Manuf. 6 821
- [2] Wang Z L 2019 Nano Energy 58 669
- $[3] \quad \mathrm{Wang} \ \mathrm{Z} \ \mathrm{L} \ 2013 \ ACS \ Nano \ \mathbf{7} \ 9533$
- [4] Zhu G, Peng B, Chen J, Jing Q, Lin Wang Z 2015 Nano Energy 14 126
- [5] Wu Z, Cheng T, Wang Z L 2020 Sensors 20 2925
- [6] Shi Q, He T, Lee C 2019 Nano Energy 57 851
- [7] Wang Z L 2008 Sci. Am. 298 82
- [8] Li W S, Zhou J, Wang H C, Wang S X, Yu Z H, Li S L, Shi Y, Wang X R 2017 Acta Phys. Sin. 66 218503 (in Chinese)
 [李卫胜, 周健, 王瀚宸, 汪树贤, 于志浩, 黎松林, 施毅, 王欣然 2017 物理学报 66 218503]
- [9] Wu X, Chen Y, Xing Z, Lam C W K, Pang S S, Zhang W, Ju Z 2019 Adv. Energy Mater. 9 1900343
- [10] Li S, Wu Q, Zhang D, Liu Z, He Y, Wang Z L, Sun C 2019 *Nano Energy* 56 555
- [11] Wang Z L 2017 Mater Today 20 34
- [12] Pu X, Hu W, Wang Z L 2018 *Small* **14** 1702817
- [13] Luo J, Wang Z L 2019 Energy Storage Mater. 23 617
- [14] Huang T, Zhang J, Yu B, Yu H, Long H, Wang H, Zhang Q, Zhu M 2019 Nano Energy 58 375
- [15] Chen S, Jiang J, Xu F, Gong S 2019 Nano Energy 61 69
- [16] Liu Z, Li H, Shi B, Fan Y, Wang Z L, Li Z 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1808820
- [17] Wang Z L, Chen J, Lin L 2015 Energy Environ. Sci. 8 2250
- [18] Nie J H, Chen X Y, Wang Z L 2019 Adv. Funct. Mater. 29

1806351

- [19] Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L 2012 Nano Energy 1 328
- [20] Wang Z L 2020 Adv. Energy Mater. 10 2000137
- [21] Wang Z L, Wang A C 2019 Mater. Today 30 34
- [22] Lin S, Chen X, Wang Z L 2020 Nano Energy **76** 105070
- [23] Nie J H, Wang Z M, Ren Z W, Li S Y, Chen X Y, Wang Z L 2019 Nat. Commun. 10 226410
- [24] Yang D, Kong X, Ni Y, Ren Z, Li S, Nie J, Chen X, Zhang L 2019 Nano Energy 66 104139
- [25] Ding Y, Shi Y, Nie J, Ren Z, Li S, Wang F, Tian J, Chen X, Wang Z L 2020 Chem. Eng. J. 388 124369
- [26] Lin Y, Nie J, Bai Y, Li S, Xu L, Wang F, Ding Y, Tian J, Li Y, Chen X, Shen H 2020 *Nano Energy* **73** 104759
- [27] Wang F, Ren Z, Nie J, Tian J, Ding Y, Chen X 2019 Adv. Mater. Technol. 5 1900789
- [28] Hinchet R, Yoon H J, Ryu H, Kim M K, Choi E K, Kim D S, Kim S W 2019 Science 365 491
- [29] Lei R, Shi Y, Ding Y, Nie J, Li S, Wang F, Zhai H, Chen X, Wang Z L 2020 Energy Environ. Sci. (in press) DOI: 10.1039/d0ee01236j
- [30] Qian Y, Nie J, Ma X, Ren Z, Tian J, Chen J, Shen H, Chen X, Li Y 2019 Nano Energy 60 493
- [31] Ma X, Li S Y, Dong S J, Nie J H, Iwamoto M, Lin S Q, Zheng L, Chen X Y 2019 Nano Energy 66 104090
- [32] Wu Y S, Liu Q, Cao J, Li K, Cheng G G, Zhang Z Q, Ding J N, Jiang S Y 2019 Acta Phys. Sin. 68 190201 (in Chinese) [吴 晔盛, 刘启, 曹杰, 李凯, 程广贵, 张忠强, 丁建宁, 蒋诗宇 2019 物理学报 68 190201]
- [33] Dong K, Peng X, Wang Z L 2019 Adv. Mater. e1902549
- [34] Wu H, Huang Y, Xu F, Duan Y, Yin Z 2016 Adv. Mater. 28 9881
- [35] Song P, Yang G, Lang T, Yong K T 2019 J. Phys. D: Appl. Phys. 52 023002
- [36] Chen X, Jiang T, Yao Y, Xu L, Zhao Z, Wang Z L 2016 Adv. Funct. Mater. 26 4906
- [37] Ren Z, Nie J, Xu L, Jiang T, Chen B, Chen X, Wang Z L 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1802989
- [38] Xiong J, Luo H, Gao D, Zhou X, Cui P, Thangavel G, Parida K, Lee P S 2019 Nano Energy 61 584
- [39] Chen J, Huang Y, Zhang N N, Zou H Y, Liu R Y, Tao C Y, Fan X, Wang Z L 2016 Nat. Energy 1 16138
- [40] Niu S, Wang X, Yi F, Zhou Y S, Wang Z L 2015 Nat. Commun. 6 8975
- [41] Zi Y, Wang J, Wang S, Li S, Wen Z, Guo H, Wang Z L 2016 *Nat. Commun.* 7 10987
- [42] Pu X, Liu M, Li L, Zhang C, Pang Y, Jiang C, Shao L, Hu W, Wang Z L 2016 Adv. Sci. 3 1500255
- [43] Chen C, Chen L, Wu Z, Guo H, Yu W, Du Z, Wang Z L 2020 Mater. Today 32 84
- [44] Lai Y C, Deng J, Niu S, Peng W, Wu C, Liu R, Wen Z, Wang Z L 2016 Adv. Mater. 28 10024
- [45] Yi F, Wang J, Wang X, Niu S, Li S, Liao Q, Xu Y, You Z, Zhang Y, Wang Z L 2016 ACS Nano 10 6519
- [46] Pu X, Li L, Liu M, Jiang C, Du C, Zhao Z, Hu W, Wang Z L 2016 Adv. Mater. 28 98
- [47] Lin Z, Chen J, Li X, Zhou Z, Meng K, Wei W, Yang J, Wang Z L 2017 ACS Nano 11 8830
- [48] Yi F, Wang X, Niu S, Li S, Yin Y, Dai K, Zhang G, Lin L, Wen Z, Guo H, Wang J, Yeh M H, Zi Y, Liao Q, You Z, Zhang Y, Wang Z L 2016 Sci. Adv. 2 e1501624
- [49] Wang Z L 2014 Faraday Discuss. 176 447
- [50] Nie J, Ren Z, Xu L, Lin S, Zhan F, Chen X, Wang Z L 2019 Adv. Mater. e1905696

- [51] Wang S, Lin L, Xie Y, Jing Q, Niu S, Wang Z L 2013 Nano Lett. 13 2226
- [52] Zhu G, Chen J, Zhang T, Jing Q, Wang Z L 2014 Nat. Commun. 5 3426
- [53] Zhu G, Zhou Y S, Bai P, Meng X S, Jing Q, Chen J, Wang Z L 2014 Adv. Mater. 26 3788
- [54] Xie Y, Wang S, Niu S, Lin L, Jing Q, Yang J, Wu Z, Wang Z L 2014 Adv. Mater. 26 6599
- [55] Zhang H, Yang Y, Zhong X, Su Y, Zhou Y, Hu C, Wang Z L 2014 ACS Nano 8 680
- [56] Zhang W, Wang P, Sun K, Wang C, Diao D 2019 Nano Energy 56 277
- [57] Wang S, Xie Y, Niu S, Lin L, Wang Z L 2014 Adv. Mater. 26 2818
- [58] Xu C, Wang A C, Zou H, Zhang B, Zhang C, Zi Y, Pan L, Wang P, Feng P, Lin Z, Wang Z L 2018 Adv. Mater. 30 e1803968
- [59] Xu C, Zhang B, Wang A C, Cai W, Zi Y, Feng P, Wang Z L 2018 Adv. Funct. Mater. 0 1903142
- [60] Li S, Fan Y, Chen H, Nie J, Liang Y, Tao X, Zhang J, Chen X, Fu E, Wang Z L 2020 Energy Environ. Sci. 13 896
- [61] Li S, Nie J, Shi Y, Tao X, Wang F, Tian J, Lin S, Chen X, Wang Z L 2020 Adv. Mater. e2001307
- [62] Jiang T, Chen X, Han C B, Tang W, Wang Z L 2015 Adv. Funct. Mater. 25 2928
- [63] Niu S, Wang S, Lin L, Liu Y, Zhou Y S, Hu Y, Wang Z L 2013 Energy Environ. Sci. 6 3576
- [64] Lin S, Xu L, Chi Wang A, Wang Z L 2020 Nat. Commun. 11 399
- [65] Chen C, Guo H, Chen L, Wang Y C, Pu X, Yu W, Wang F, Du Z, Wang Z L 2020 ACS Nano 14 4585
- [66] Dong K, Deng J, Zi Y, Wang Y C, Xu C, Zou H, Ding W, Dai Y, Gu B, Sun B, Wang Z L 2017 Adv. Mater. 29 1702648
- [67] Chen S W, Cao X, Wang N, Ma L, Zhu H R, Willander M, Jie Y, Wang Z L 2017 Adv. Energy Mater. 7 1601255
- [68] Cui N, Liu J, Gu L, Bai S, Chen X, Qin Y 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 18225
- [69] Du W, Nie J, Ren Z, Jiang T, Xu L, Dong S, Zheng L, Chen X, Li H 2018 Nano Energy 51 260
- [70] Chen X, Wu Y, Shao J, Jiang T, Yu A, Xu L, Wang Z L 2017 Small 13 1702929
- [71] Guo H, Yeh M H, Lai Y C, Zi Y, Wu C, Wen Z, Hu C, Wang Z L 2016 ACS Nano 10 10580
- [72] Zou Y, Tan P, Shi B, Ouyang H, Jiang D, Liu Z, Li H, Yu M, Wang C, Qu X, Zhao L, Fan Y, Wang Z L, Li Z 2019 Nat. Commun. 10 2695
- [73] Ren Z, Nie J, Shao J, Lai Q, Wang L, Chen J, Chen X, Wang Z L 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1805277
- [74] Mule A R, Dudem B, Graham S A, Yu J S 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1807779
- [75] Wang J, Li S, Yi F, Zi Y, Lin J, Wang X, Xu Y, Wang Z L 2016 Nat. Commun. 7 12744
- [76] Dong K, Wang Y C, Deng J, Dai Y, Zhang S L, Zou H, Gu B, Sun B, Wang Z L 2017 ACS Nano 11 9490
- [77] Xiong J, Cui P, Chen X, Wang J, Parida K, Lin M F, Lee P S 2018 Nat. Commun. 9 4280
- [78] Lai Y C, Deng J, Zhang S L, Niu S, Guo H, Wang Z L 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1801114
- [79] Park J, Kim D, Choi A Y, Kim Y T 2018 APL Materials 6 101106
- [80] Yang P K, Lin L, Yi F, Li X, Pradel K C, Zi Y, Wu C I, He J H, Zhang Y, Wang Z L 2015 Adv. Mater. 27 3817
- [81] Qin Z, Yin Y, Zhang W, Li C, Pan K 2019 ACS Appl. Mater.

Interfaces 11 12452

- [82] Wu F, Li C, Yin Y, Cao R, Li H, Zhang X, Zhao S, Wang J, Wang B, Xing Y, Du X 2019 Adv. Mater. Technol. 4 1800216
- [83] Peng X, Dong K, Ye C, Jiang Y, Zhai S, Cheng R, Liu D, Gao X, Wang J, Wang Z L 2020 Sci. Adv. 6 eaba9624
- [84] Pu X, Liu M M, Chen X Y, Sun J M, Du C H, Zhang Y, Zhai J Y, Hu W G, Wang Z L 2017 Sci. Adv. 3 UNSPe1700015

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

- [85] Shi J, Chen X, Li G, Sun N, Jiang H, Bao D, Xie L, Peng M, Liu Y, Wen Z, Sun X 2019 Nanoscale 11 7513
- [86] Lin Z, Wu Y, He Q, Sun C, Fan E, Zhou Z, Liu M, Wei W, Yang J 2019 Nanoscale 11 6802
- [87] Liu W, Wang Z, Wang G, Zeng Q, He W, Liu L, Wang X, Xi Y, Guo H, Hu C, Wang Z L 2020 Nat. Commun. 11 1883

Triboelectric nanogenerator based wearable energy harvesting devices^{*}

Ding Ya-Fei $^{(1)2)}$ Chen Xiang-Yu $^{(1)2)\dagger}$

1) (CAS Center for Excellence in Nanoscience, Beijing Key Laboratory of Micro-nano Energy and Sensor, Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

2) (School of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 7 June 2020; revised manuscript received 9 July 2020)

Abstract

With the miniaturization and functionalization of electronic devices, wearable electronics has drawn generally attention, but the energy supply for wearable electronics becomes one of the most burning questions. The triboelectric nanogenerator based on the coupling effects of electrostatic induction and triboelectrification, which has low cost and wide material selection attributes, proves to be a powerful technology for converting low-frequency mechanical energy into electricity. In this review, the four fundamental modes of triboelectric nanogenerator and the physical mechanism of contact-electrification are presented first. Then, we introduce the research progress of wearable from the direct and indirect aspects. Directly wearable triboelectric nanogenerator can be integrated into a skin while indirectly wearable device is only allowed to assemble into user's clothing or its appendages. In addition, the power management circuits for driving electronic devices and energy storage are summarized. Finally, we discuss the current bottlenecks and present our perspectives on future directions in this field.

Keywords: triboelectric nanogenerator, wearable electronics, energy harvesting technologyPACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dcDOI: 10.7498/aps.69.20200867

^{*} Project supported by the National Key Technologies Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2016YFA0202704), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51775049, 61774084), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 4192069), the Beijing Municipal Science and Technology Commission, China (Grant No. Z171100000317001), and the Young Top-Notch Talents Program of Beijing Excellent Talents Funding, China (Grant No. 2017000021223ZK03).

[†] Corresponding author. E-mail: chenxiangyu@binn.cas.cn

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

申茂良 张岩

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator Shen Mao-Liang Zhang Yan 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 170701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200784

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200784

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

收集振动能的摩擦纳米发电机设计与输出性能

Design and output performance of vibration energy harvesting triboelectric nanogenerator 物理学报. 2019, 68(19): 190201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190806

基于银纳米线电极-rGO敏感材料的柔性NO,气体传感器

Flexible nitrogen dioxide gas sensor based on reduced graphene oxide sensing material using silver nanowire electrode 物理学报. 2020, 69(5): 058101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191390

用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶皮肤电子器件

Stretchable self-powered epidermal electronics from piezoelectric rubber for tactile sensing 物理学报. 2020, 69(17): 178701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200664

永磁同步风力发电机随机分岔现象的全局分析

Global analysis of stochastic bifurcation in permanent magnet synchronous generator for wind turbine system 物理学报. 2017, 66(19): 190501 https://doi.org/10.7498/aps.66.190501

自驱动杆状粒子在半柔性弹性环中的集体行为

Collective behaviors of self-propelled rods under semi-flexible elastic confinement 物理学报. 2020, 69(8): 080507 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200561

AgNbO3压电纳米材料压-电-化学耦合研究 Piezo-electrochemical coupling of AgNbO3 piezoelectric nanomaterials

物理学报. 2018, 67(10): 107702 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180287

^{专题:柔性电子} 基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

申茂良1) 张岩1)2)3)†

(电子科技大学物理学院,成都 610054)
 (中国科学院北京纳米能源与系统研究所,北京 100083)
 (中国科学院大学纳米科学与技术学院,北京 100049)
 (2020 年 5 月 24 日收到; 2020 年 6 月 28 日收到修改稿)

柔性电子与柔性传感器件未来将广泛应用在物联网、可穿戴、可植入系统中,例如人体健康监控、触觉 感知人造感官以及智能机器人电子皮肤等.柔性压电纳米发电机的能量转换特性,使其不仅可以作为供能器 件,而且可以作为传感器件提供传感信号,可以解决柔性电子与自驱动技术中存在供能与性能的限制.纳米 发电机利用调控界面与表面的极化电场可以获得高性能传感与能量存储,提供自驱动特性,同时具有与目前 电子技术相媲美的高性能.本文综述了柔性压电纳米发电机在柔性传感与能量存储领域的最新研究进展.

关键词:柔性压电纳米发电机,自驱动传感,自充电能源包 **PACS**: 07.07.Df, 77.65.-j, 88.90.+t, 88.80.F-

DOI: 10.7498/aps.69.20200784

1 引 言

1.1 柔性电子与传感器件

低成本和易部署的柔性电子与柔性传感器件, 将为物联网 (internet of things, IOT)、可穿戴、可 植入技术的发展提供新的驱动力. IOT^[1] 为大数据 与人工智能社会提供数据基础. 数量庞大的传感器 件与数据处理系统获取、传输、处理各类信息,互 联互通的智能化传感网络将与互联网一起实现人 机交互与物物泛连,如图 1 所示^[2-5].

柔性电子与柔性传感技术的主要特点是柔性 和可延展性,涉及以下研究与技术领域.1)柔性高 性能材料研究:柔性电子器件的柔性和可延展性, 要求柔性电子材料不仅能够实现在一定的材料限 度下进行拉伸、弯折等操作,更为重要的是同时具 有或超过目前电子器件的对应参数或性能;2)柔 性电子器件封装与生产:器件所需柔性基板、柔性 电极、封装材料、封装工艺等作为核心技术支撑, 对封装带来的材料、工艺、生产制造的研究与技术 开发提出了一系列新的问题; 3) 柔性电子器件部 署与安装:多样化的应用场景需要柔性电子器件的 部署和安装与传统电子器件与系统相比具有更大 的灵活性,不是传统电子器件与系统的简单的柔性 扩展,例如柔性传感技术在人体健康监测传感领 域,诞生了电子皮肤 (electronic skin, E-skin) 等研 究领域.



图 1 基于传感网络的 IOT^[1] Fig. 1. Internet of things (IOT) based on sensor network^[1].

http://wulixb.iphy.ac.cn

[†] 通信作者. E-mail: zhangyan@uestc.edu.cn

^{© 2020} 中国物理学会 Chinese Physical Society

1.2 柔性自驱动技术

柔性电子应用带来新的机遇,甚至未来柔性电 子器件进一步研究与应用的发展,将在一定程度上 取代非柔性固态集成电路 [6]. 例如, 以纺织物为载 体平台实现其与电子设备的集成化结合,由此产生 的智能电子纺织品 (electronic textile, E-textile) 因相互连接的固有材料属性而具有极强的物理灵 活性、环境适应性和人机交互性,同时也促进可穿 戴电子设备的发展,此类明显降低不适感的柔性电 子系统具有潜在的市场[7,8]. 此外, 柔性仿生可植入 器件 (包括人造耳蜗、人造皮肤、人造心脏、人造血 管等)和柔性传感器件也是目前的热点研究方向. 柔性压电纳米发电机 (piezoelectric nanogenerator, PENG)型自驱动传感器利用机械运动、振动等 (例如人体关节组织、鞋底、鞋垫等^[9,10])进行能量 转换,同时提供能量与传感信号,具有低功耗、高 灵敏度、高稳定性等特征.

供能模块是柔性电子和传感系统中的重要组 成部分,是为柔性电子系统提供电源的能源器件或 模块, 例如电池 (包括一次电池和二次充电电池 等)、交直流发电机等.从柔性电子的应用来看,供 能模块目前存在明显的缺陷.心脏起搏器、脑起搏 器以及电子皮肤等可穿戴或植入式器件与系统,传 统的一次电池续航能力有限, 锂离子电池 (lithium ion battery, LIB) 等二次电池可以在一定程度上 减少电池更换频率,但是对此类应用更换电池都会 对患者造成一定程度的伤害. 核电池等可持续供能 器件又存在规模生产和成本制约的问题.因此,采 用自驱动供能模式的心脏起搏器才能根本上解决 续航难题,实现一次植入、终生使用.此外用于人 体监测的电子皮肤系统由于厚度限制、电池容量有 限,也存在供能续航能力限制的问题.另外,物联 网节点大规模应用,大部分基于电池供能的物联网 电子设备不仅面临供能装置续航能力的制约,而且 存在安装维护方面的成本挑战.

目前针对柔性电子系统存在的电源问题的解 决方案存在以下限制:1)通过增大电池的容量、提 高电池的能量密度、减小电池的内部损耗等方法, 提高能源设备和供能装置续航能力的手段,在大多 数柔性应用场景中作用有限,局限在不受体积限制 可以直接增加电池数量或体积的应用场景;2)降 低电子器件与系统能量消耗的低功耗器件存在性 能制约,目前器件性能如抗干扰能力等,相比对应 的非低功耗版本,性能明显降低.

在无法直接增加电池容量的新型柔性应用中, 电子器件与系统同时具有高性能和自驱动特性才 能从根本上解决上述问题.环境能量收集与传感为 一体的下一代传感器,以及环境能量收集与存储 为一体的自充电能源包 (self-charging power cell, SCPC)成为发展的典型代表.自驱动无线传感系 统集成了无线传感系统与能量收集模块(包含能 量获取和能量转换等过程)、能量管理模块以及能 量存储模块,其中能量收集模块将环境能量,如热 能、水能、机械能 (特别是人体所产生的机械能量) 等外部环境能量转换为电能或化学能等能量形式.

2 基于压电纳米发电机的柔性传感 系统

柔性压电纳米发电机 PENG 利用压电特性将 机械能转换为电能,可以感知外界环境施加的应力 变化. 压电输出信号既可以作为电子设备的驱动电 源,又可以作为感知外界应力应变动态变化的传感 信号^[11,12]. 由于 PENG 内部的强压电极化电场和 传感器件的微纳结构特点,机械能到电能的能量转 化过程可以受到表面、界面、结区物理化学过程的 影响. PENG 压电输出信号可以反映相应的物理 化学过程的变化,从而具有多种新型传感功能.由 此发展出基于压电表面耦合传感的多功能传感器 件,例如下一代高灵敏度自驱动气体传感器等.具 有良好的生物相容性和绿色环保性的柔性 PENG. 还能够植入到人体皮肤表面或机体内部而不会对 人体健康造成伤害,实现对呼吸、心跳、脉搏、血压 等人体生命体征信号的实时监测.其中人造电子皮 肤,可以应用到可穿戴式电子器件以及智能仿生机 器人[12,13].

2.1 气体传感器

压电材料表面的载流子密度能够显著影响柔 性 PENG 的压电输出特性. 气体分子在压电材料 表面化学吸附状态变化, 引起载流子密度变化, 因 此柔性 PENG 的压电输出对气体浓度敏感, 能够 根据压电输出信号的波动实时感应到气体浓度的 变化情况, 此外 PENG 产生的强压电电场可以调 控和加速压电传感材料表面的化学吸附反应过程, 同时提供能量信号和传感信号,成为下一代高灵敏 度、低功耗自驱动气体传感器的新传感机制.

不同于目前最常用的采用加热工作模式的金 属氧化物半导体 (metal oxide semiconductor, MOS) 气体传感器, 基于柔性 PENG 的自驱动气体传感 器具有优异的室温免加热、高稳定性、高灵敏度、 低功耗等特性,将加热模块的电能供应替换为外部 机械能,在可利用外部机械能的应用场景下展现出 独特优势,可植入到可穿戴设备或系统等新型柔性 应用.1) 低功耗 (自供电): 传统 MOS 气体传感器 必需的加热组件提供热能加大了器件功耗,制造成 本增加导致商业化发展受限. 压电式自驱动气体传 感器的能量来源于外界环境中的机械能, PENG 的能量转换过程将外部机械能转化为电能,产生强 极化电场直接驱动气体传感器,不需要提供额外电 源和加热模块,器件功耗大幅降低.2)室温免加热 特性: 典型 MOS 气体传感器需要外部或内部加热 元件提供高温工作环境,加速半导体材料表面的氧 化还原化学反应过程,这种加热工作模式既增加了 器件功耗 (包括热量耗散) 和响应-复原时间 (额外 的升温和降温过程),又降低了器件的气体选择性 和稳定性 (温度因素显著影响传感器内部的化学 反应程度),限制了同时具有高灵敏度、低响应时间 和复原时间、高稳定性、低功耗特征的气体传感器 设计^[14,15]. PENG 内部的强压电极化电场与微纳 器件结构可以降低气体分子吸附化学反应势垒,同 样可以加速压电传感材料表面的气体分子吸附反 应过程,对传统 MOS 气体传感器中的加热方法具 有替代效应,使得目前需要加热才能正常工作的气 体传感器,可以在室温无加热条件下保持较高的灵 敏度,无需加热模块,从而大幅降低气体传感器功 耗.3) 高传感灵敏度: MOS 气体传感器利用气体 分子与金属半导体材料 (SnO2, ZnO, CuO 及其复 合材料等)的氧化还原反应,依据电导率的改变来 反映气体浓度的变化情况[16].器件传感灵敏度会 受到加热温度的显著影响,因为加热电压过低引起 的温度过低将导致化学反应不充分,电导率的非完 全波动降低了器件灵敏度和稳定性. 无加热模块 的 PENG 自驱动气体传感器依据的压电输出信号 响应快、波动大,此外,由于气体吸附导致的载流 子浓度变化,进一步通过 PENG 的能量转换过程 放大,器件灵敏度和稳定性大幅提高.4)低响应-复原时间: MOS 气体传感器在加热工作模式的响 应-复原过程包含升温-降温过程,响应时间还取决于加热速度的快慢.由于 PENG 微纳结构和压电极化电场同时作用,气体吸附和解吸过程迅速完成,自驱动气体传感器的响应和复原时间明显降低.

表1对比分析了部分非自驱动 MOS 气体传 感器和基于柔性 PENG 的自驱动气体传感器的输 出性能,压电自驱动气体传感器具有优异的气体选 择性、低功耗(自供电)和高灵敏度(PENG 传感 器的灵敏度 S 定义统一为 S(%)≈|V – V₀|/V₀×100, 其中 V和 V₀分别表示气体传感器处于干燥空气、 待测气体条件下的输出电压)特征,特别是独特的 室温免加热特性,可以使气体传感器在室温条件下 正常工作,显著降低了温度对气体传感器内部 MOS 材料表面化学反应和器件稳定性的限制.在部分可 利用外部机械能的应用场景,具有室温免加热优势 的 PENG 自驱动气体传感器在一定程度上可以替 代采用加热工作模式的传统 MOS 气体传感器, PENG 的柔性特性还可以使得压电式自驱动气体 传感器广泛应用于可穿戴和可植入系统.

目前,基于柔性 PENG 的自驱动气体传感器 能够有效监测 O₂^[22], H₂^[25], NH₃^[29], H₂S^[22,23,26,27], 乙醇^[28,30,31],液化石油气^[24]以及水蒸气^[22]等气体. 2013年, Xue 等^[22]提出首个 PENG 自驱动气体传 感器 (图 2(a)). 如图 2(b) 所示, 处于相同测试条件 (应变 0.012%, 频率 0.4 Hz, 室温)下的同一纳米 发电机在干燥空气、氧气、H₂S 气体 (1000 ppm) 以及水蒸气 (85 RH%) 这四种气体环境中分别产 生 0.450, 0.700, 0.198, 0.350 V 的压电输出, 气体 传感器在纯氧、H₂S 气体 (1000 ppm) 以及水蒸气 (85 RH%) 中的灵敏度 S分别达到-35.7%, 28.6% 和 127.3%, 对 H₂S 气体的敏感浓度可降低至 100 ppm,具有非常高的传感灵敏度. 2016年,基 于摩擦电/气敏耦合效应的 PANI/PTFE/PANI 三明治纳米结构-柔性气味电子皮肤首次提出"嗅 觉电子皮肤"(图 2(c))^[28]. 该电子皮肤的压电输出 响应受到环境大气特别是空气中挥发性有机化合 物的显著影响,因此可以作为嗅觉仿生气体传感 器. 图 2(d) 给出了嗅觉电子皮肤在不同乙醇气体 浓度下的输出电压, 检测极限为 30 ppm, 且对 210 ppm 乙醇气体的相对变化高达 66.8%.

2016年, Qu 等^[23]提出基于 NiO/ZnO 异质 结纳米线阵列 (NWs)-PENG 的自驱动便捷式

	表 1	柔性 PENG-自驻	区动气体传感器与	j非自驱动 MOS	气体传感器	的性能比较 (1]	ppm = 1 mg/L)
Table 1.	Comp	arison of different	flexible PENGs-	based self-driven	gas sensors a	and MOS-based	${\rm non-self-driven}$	gas sensors
(1 ppm =	1 mg/I	L).						

组分材料	选择性	灵敏度	响应特性	工作条件	检测极限	检测范围
Au/SnO ₂ 厚膜 (非自驱动) ^[17]	СО	电阻比30.2 (4000 ppm, 210 ℃)	响应时间8 s, 复原时间6 s (500 ppm, 210 ℃)	83—210 °C	N/A	100—4000 ppm
SnO ₂ -CuO多层结构 (非自驱动) ^[18]	H_2S	电阻比 2.7×10^4 (20 ppm)	响应时间2 s	140 °C	N/A	2—20 ppm
p型CuO颗粒/n型 SnO ₂ 纳米线异质结构 (非自驱动) ^[19]	H_2S	电导比3250 (2 ppm)	响应时间2 min, 复原时间10 min	250 °C	N/A	1—10 ppm
氧化铜功能化SnO ₂ - ZnO核壳纳米线 (非自驱动) ^[20]	H_2S	约75% (12.5 ppm, 5 V, 50 ℃)	N/A	室温 (材料的自热 效应提供能量)	N/A	N/A
单壁碳纳米管 (非自驱动) ^[21]	H_2S	71.91% (40 mV)	1.53—0.89 μA	能量窗口介于 ± 0.02 eV	N/A	N/A
ZnO纳米线 ^[22]	O ₂ ; H ₂ S; 水蒸气	35.7%; 28.6%; 127.3%	0.7; 0.198; 0.35 V 压电输出	室温	$\begin{array}{c} 100 \text{ ppm} \\ (\text{H}_2\text{S}) \end{array}$	100-1000 ppm (H ₂ S)
NiO/ZnO异质结 纳米线阵列 ^[23]	H_2S	536% (1000 ppm)	$\begin{array}{c} 0.388 \text{ V} \\ (0 \text{ ppm}) - 0.061 \text{ V} \\ (1000 \text{ ppm}) \end{array}$	室温	10—30 ppm	0—1000 ppm
ZnSnO ₃ /ZnO 纳米线 ^[24]	液化石油气	498.9% (8000 ppm)	0.533 V (0 ppm)—0.089 V (8000 ppm)	室温	$600 \mathrm{~ppm}$	1000—8000 ppm
SnO ₂ /ZnO纳米阵列 ^[25]	H_2	471.4% (800 ppm)	0.80 V (0 ppm)— 0.14 V (800 ppm)	室温,可由手指 弯曲驱动	10 ppm	0—800 ppm
CuO/ZnO PN结 纳米阵列 ^[26]	H_2S	约629.8% (800 ppm)	0.738 V (0 ppm)— 0.101 V (800 ppm); 响应时间250 s (200 ppm)	室温	N/A	0—800 ppm
CdS纳米棒阵列 ^[27]	H_2S	166.7% (600 ppm)	0.32 V (0 ppm) 0.12 V (600 ppm)	室温,可由手指 按压驱动	N/A	0—600 ppm
PANI/PTFE/PANI 三明治纳米结构 ^[28]	乙醇	66.8% (210 ppm)	响应时间 < 20 s, 复原时间 < 25 s	室温	$30 \mathrm{~ppm}$	$0-210 \mathrm{~ppm}$

H₂S 气体传感器. 如图 3(a) 和图 3(b) 所示的响应 过程,该H₉S气体传感器的核心传感机制为硫化 反应,当 NiO/ZnO NWs 暴露于 H₂S 气体时,发 生 NiO (s) + H₂S (g) \rightarrow NiS (s) + H₂O (g) 反应, NiO/ZnO PN 结转化为 NiS/ZnO 欧姆接触,导 致纳米线阵列的表面电荷载流子密度发生明显 变化. 如图 3(b) 所示, 随着 H₂S 气体在室温下的 暴露浓度逐渐升高,传感器的压电输出逐渐降低 (F = 30 N),在 1000 ppm H₂S 浓度下的输出电压 响应为 0.061 V, 在干燥空气中 (0 ppm) H₂S 浓度 下则产生 0.388 V的压电输出, 响应高达 536%. 该 H₂S 气体传感器在 10 和 30 ppm 的气体浓度下 仍然会产生微小的电压峰值变化,因此具有较低的 检测极限 (10-30 ppm) 和响应时间. 图 3(c) 所示 为实时复原过程,当外界测试气体重新变为干燥空 气后, H₂S 气体传感器开始进入复原过程, NiS 在室 温下被氧气缓慢氧化并重新生成 NiO, 即 NiS (s) + 3/2 O₂ (g) → NiO (s) + SO₂ (g). 但是, H₂S 气 体传感器经过长达 3 h 的自然复原后, 其压电输出 才达到 0.423 V, 自然复原时间过长. 为了提高复 原速度, 可以采取两种有效的加速方法: 气体加热 和太阳光照, 结果表明两种方法均能够使得 H₂S 气体传感器在 10 min 左右恢复至初始感应状 态. 该 H₂S 气体传感器具有非常高的传感灵敏度.

湿度传感器是一类特殊的气体传感器,因为该 自驱动传感器是对气态水分子含量进行实时监 测^[32,33].2016年,Modaresinezhad等^[33]提出基于 ZnO纳米片的室温自驱动湿度传感器/水分子气体 传感器.该传感器暴露在潮湿空气中时,ZnO纳米 片对水分子进行化学吸附,形成OH⁻和H₃O⁺基团, 引起表面电荷的变化,导致输出响应发生规律性变 化.水分子从ZnO纳米片表面缓慢的解吸过程导



图 2 ZnO NWs-PENG 基自驱动气体传感器的 (a) 结构示意图和 (b) 处于不同气体环境中的压电输出响应^[22]; PANI/PTFE/PANI 三明治纳米结构型嗅觉电子皮肤的 (c) 结构示意图和 (d) 在不同乙醇气体浓度下的输出电压^[28]

Fig. 2. (a) Schematic and (b) piezoelectric output response in different gas environments of ZnO NWs-PENG based self-driven gas sensor^[22]; (c) schematic and (d) output voltage at different concentrations of ethanol gas of olfactory electronic skin based on PANI/ PTFE/PANI sandwich nanostructure^[28].



图 3 基于柔性 PENG 的自驱动 H₂S 气体传感器^[23] (a) 硫化反应的传感机制; (b) 响应过程; (c) 复原过程 Fig. 3. Self-driven H₂S gas sensor based on flexible PENG^[23]: (a) The sensing mechanism of vulcanization reaction; (b) response process; (c) recovery process.

致复原时间过长,而微型多孔电极作为顶部电极可 以提升其复原速度和传感灵敏度.

近年来, 微机电系统 (microelectro mechanical systems, MEMS) 制造工艺使 MOS 气体传感器实现了批量化生产, CO 气体传感器、NH₃ 气体传感器器、臭氧气体传感器等小体积、低成本、低功耗、易集成 MOS 气体传感器在石化工业、电力工业、食品行业等商用领域展现出广阔的应用潜力,已经成功应用于有害气体的监测预警、汽车废气的含量检测、易腐败食物的保鲜分析、驾驶员呼气中酒精的浓度检测等商业用途.比如,日本 Figaro TGS8100型半导体气体传感器是目前体积最小 (0.99 mm × 2.50 mm × 3.2 mm) 和功耗最低 (15 mW 恒定电源下的能耗降低约 92%, 加热速度快, 散热效果好)的室内空气传感器, 潜在应用于空调、空气净化器等室内设备; 基于 SnO₂ 多晶体的 Dovelet TP-4M

型气体传感器可以有效检测乙醇气体 (加热电压 约 3.3 V, 加热功耗约 35 mW, 检测浓度范围为 0—100 ppm, 25 ppm 乙醇浓度下的灵敏度/电阻 比大于 6, 响应时间小于 15 s, 复原时间大于 60 s) 等. 但是商用 MOS 气体传感器仍然在一定程度上 受到功耗、稳定性、加热工作模式的限制^[18,19,21,34]. 因此, 研制出一种兼具高灵敏度、高稳定性、快响 应、低功耗、低成本的商用 MOS 气体传感器是有 必要的.

基于锆钛酸铅压电陶瓷 (PZT) 压电纳米线阵 列的自供电纳米系统用于商用激光二极管的有效 性已经得到验证^[22,35], 从表 1 可以看出, 基于柔性 PENG 的自驱动气体传感器在高灵敏度、低功耗 (自供电)、室温免加热、稳定性等方面展现出显著 优势, 特别在部分可利用机械能的应用场景中可以 同 MOS 气体传感器相媲美, 小体积、低功耗、低成 本的物联网传感器节点得以大规模应用,构建无线 传感网络成为可能.随着性价比更高的压电传感材 料、电极材料、基板材料等新型组分材料成功应用 于柔性高性能 PENG,压电式自驱动气体传感器 趋向于小型化、智能化、多功能化发展,制造成本 和维护成本不断降低,促进了其未来的商业化开 发、生产与应用.特别是通过进一步提高压电传感 材料的性能,比如提高感应灵敏度、优化气体选择 性、缩短响应时间和复原时间、增强结构稳定性等, 基于柔性 PENG 的自驱动气体传感器成为下一代 气体传感器的重要发展方向之一.

2.2 压力传感器

柔性 PENG 能够作为自驱动压力/应变传感 器,其压电输出在材料受压限度内与外界施加应力 幅值明显正相关,因此可以根据压电输出信号的变 化来实时反映压力传感器的应力变化情况.另外, 柔性 PENG 具有较高的应变灵敏度,因此其压电 输出响应可以同时作为能量和应力感应信号. 2013年, Kumar 等^[36]提出的基于导电聚异丁烯/ 异戊二烯 (IIR) /还原氧化石墨烯 (RGO)/膨胀石 墨 (EG) 复合材料的薄型柔性自驱动压力传感器 验证了利用压电复合材料电阻率变化反映外部 应力变化的有效性. 2018年, Maity 等^[37]提出 聚二甲基硅氧烷 (PDMS)-聚偏氟乙烯 (PVDF)-聚 (3,4-乙撑二氧噻吩) (PEDOT) 基全有机型高 性能压电纳米发电机 (all-organic piezoelectric nanogenerator, OPNG). 图 4(a) 所示的是基于 OPNG 的重量测量接触式传感器在 5 个不同体重 的实验者步行情形下的压电输出响应,结果证明该 重量测量传感器能够顺利区分出人体不同的运动 状态以及不同体重的实验者. 另外, 手机来电、人 体抖动等振动过程所产生的机械力同样能够触发 柔性 PENG 的压力传感特性. 如图 4(b) 所示, 基 于 OPNG 的振动传感器在手机来电振动状态、家 用型厨房搅拌机振动状态以及便携式小型缝纫机 的探针振动状态下分别可以产生约 0.6, 1.0 和 12.0 V 的电压响应. 近年来, 越来越多的新型自驱 动压力传感器被研制出来,例如基于甘氨酸-壳聚 糖压电薄膜的生物可降解压力传感器^[38]、基于 PDMS/ZnO 压电复合材料的一次性振动传感器^[39] 以及用于移动车辆的自供电型轮胎压力传感器[40] 和速度检测器等[41,42]. 虽然持续施加机械应力的大 小、方向具有不确定性和不稳定性,可能导致自驱动压力传感器的传感灵敏度受到影响,但是这部分影响同时作用在发电单元和传感单元,可以通过简单的反差放大器来避免这类复杂情况对传感器性能的影响,因此 PENG 压力传感器研究没有将此类不确定性与不稳定性的复杂因素作为主要矛盾进行研究.

柔性 PENG 自驱动压力传感器可以收集人体 生理活动中产生的机械能,利用传感特性对心跳、 呼吸等人体生理活动及信号进行实时监测,作为疾 病诊断、医学治疗的重要判断依据. 2015年, Chen 等^[43]提出基于垂直排列型 P(VDF-TrFE) 纳米线 阵列的自驱动柔性压力传感器,能够成功用于实时 监测人体细微的生理活动,比如呼吸、心跳、手指 运动状态以及低强度的声波信号等.特别是如 图 4(c) 所示的声波信号测试, 声波所产生的压力 不同于接触状态下的传统机械压力,其与柔性 PENG 传感器采用非接触模式,导致施加到传感 器上的声压非常小. 但是即使在 85 dB 低输入功率 的声波下,该压力传感器依旧能够产生约 40 mV 的正负峰值电压输出. 类似于上述非接触模式下的 声压感应,柔性 PENG 同样能够用作自驱动气压 传感器,在非接触状态下实时检测气压或气体流量 的变化情况. 2017年, Chen 等[44]又研制出基于垂 直排列型 P(VDF-TrFE)/BaTiO3 微柱阵列-柔性 PENG 的非接触式气压传感器,因为接触式压力 传感器的传感特性在很大程度上会受到低幅值和 低频条件的限制. 如图 4(d) 所示, 随着试管内空气 的压缩量从 5 mL 逐渐增加到 30 mL (试管内气压 逐渐增大),该气压传感器的输出电压响应逐渐从 0.15 V 增加到 1.15 V, 表明了柔性 PENG 式自驱 动气压传感器检测气压变化的有效性. 柔性 PENG 作为压力传感器展现出在智能机器人、身体监测、 体外诊断和智能电子等领域的应用潜力,特别是基 于柔性 PENG 的触觉生物传感器、电子皮肤等自 供电感觉替代系统对人的触觉、听觉、嗅觉、味觉 和视觉的仿生替代效应,为多感知大脑感觉受体接 收-替代系统和自供电脑机交互系统的研究提供了 新的方向[45-47].

2.3 生物传感器

人体的生理信号和生命体征(比如呼吸、心跳、血压、脉搏、眼动等)是公共卫生保健、健康监

测方面的重要生理指标.例如,睡眠期间的呼吸频率可以反映出人体的睡眠质量,对呼吸过程的实时

监测可以作为睡眠疾病的诊断依据^[48]. 但是, 如何 以简单方便、成本低廉且精确有效的方式来实时监



图 4 基于柔性 PENG 的自驱动压力传感器 (a) 基于 OPNG 的重量测量传感器能够成功区分出不同体重的实验者^[37]; (b) 基 于 OPNG 的振动传感器在不同应用场景下的输出响应^[37]; (c) 基于 P(VDF-TrFE) 纳米线阵列的自供电柔性压力传感器用于声波 检测^[43]; (d) 基于 P(VDF-TrFE)/钛酸钡 (BaTiO₃) 压电增强纳米复合微柱阵列的声压传感器用于监测声压变化^[44]

Fig. 4. Self-driven pressure sensors based on flexible PENG: (a) The weight sensor based on the OPNG can distinguish the subjects with different weights^[37]; (b) the output response of vibration sensor based on the OPNG in different application conditions^[37]; (c) self-powered flexible pressure sensor based on P(VDF-TrFE) nanowire arrays can be used for acoustic detection^[43]; (d) sound pressure sensor based on P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ piezoelectric reinforced nanocomposite microcolumn arrays can be used to monitor sound pressure changes^[44].

测这些微小、复杂的人体生理信号仍然是研制医疗 保健设备的挑战^[43].而基于柔性 PENG 的生物类 自驱动柔性传感器 (生物传感器) 能够利用上述部 分生理信号自驱动传感装置,监测人体生理信号的 变化.生物传感器可视作特殊的压力传感器,它是 压力传感器在生物医学领域的拓展应用,其感测机 制是压电效应和压电输出响应变化.柔性 PENG 的自发电特性和受压感应特性使得生物传感器既 可以将人体中的脉搏跳动、呼吸心跳以及器官运动 等机械能量转换为电能进行自驱动,又可以通过压 电输出的电压响应来实时监测生理信号的变化情 况,特别是柔性、生物相容性的优势使得其能够嵌 入到人体内部集成为植入式生物医学器件. 生物传感器能够监测的生理信号范围包括心跳、脉搏、血压、呼吸、眨眼/眼皮运动、发音/声带振动、手指运动、咳嗽动作以及吞咽过程中的喉咙运动等^[49-53]. 2015年, Chen 等^[43]提出的基于垂直排列型 P(VDF-TrFE) 纳米线阵列-柔性 PENG 的生物传感器,实现对部分人体生理信号和微弱活动的监测.如图 5(a)所示,由于 P(VDF-TrFE) 纳米线阵列在较小的压力作用下能够显示出非常高的灵敏度,因此该生物传感器能够根据输出电压响应检测出手指肌肉运动状态、呼吸、心跳脉冲以及低强度声波的变化情况,以此作为医学诊断的重要依据.图 5(b)所示的是基于压电 P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ 纳米复合微柱阵列的可穿戴式 PENG 生物





图 5 基于柔性 PENG 的自驱动生物传感器被用于监测 (a) 手指肌肉运动状态、呼吸、心跳脉冲以及低强度声波^[43], (b) 深呼吸、喘气、呼吸困难以及正常呼吸这四种不同的呼吸模式^[44], (c) 眨眼、发声、手臂弯曲、桡动脉脉搏跳动/心脏跳动等人体生理活动^[54] Fig. 5. Self-driven biosensors based on flexible PENG are used to monitor (a) finger muscle movement, breathing, heartbeat pulses, and low-intensity sound waves^[43], (b) four different breathing modes: deep breathing, gasping, dyspnea, and normal breathing^[44], (c) human physiological activities such as blinking, vocalization, arm bending, radial artery pulse / heart beating, etc^[54].

传感器被特别用于对人体呼吸活动的健康监测[44]. 基于 BaTiO₃-PDMS 压电传感层的可拉伸透明型 纳米发电机 (stretchable and transparent nanocomposite generator, STNG) 被用于监测眨眼、发 声、手臂弯曲、桡动脉脉搏跳动/心脏跳动等人体 生理活动⁵⁴. 从图 5(c) 所示的输出电压或电流响 应图可以看出,在眨眼活动监测中,眼皮的上下运 动和皮肤的动态起皱引起生物传感器产生弯曲变 形,使其可以感知到眨眼活动的发生,并且能够准 确区分眨眼的力度(包括轻微眨眼、正常眨眼、大 力眨眼)和次数/频率.在发音过程监测中,附着在 喉咙皮肤上的生物传感器会感知到声带的持续振 动,从而根据输出电流的数值变化和峰值电流的数 量差异来初步识别不同的字母发音(包括"Hi", "Hello", "Logical"), 为开发出人机交互设备或保 密通信设备提供了设计思路. 由于该 STNG生物传 感器具有较高的灵敏度和较快速的输出响应,因此 能够从多峰波形中区分出不同的刺激动作,为健康 评估和医学诊断提供更多的帮助.

附着或固定在人体皮肤表面的"电子皮肤" (E-skin)可以监测人体生理信号或生命体征.基于 柔性压电纳米发电机的电子皮肤,利用压电信号来 监测人体生理活动,比如用于模拟味蕾的自供电可 穿戴式味觉电子皮肤等^[55,56].还可将电子皮肤集成 到智能仿"触觉"机器人,通过对天然皮肤的机械感 应特性的模仿,能够帮助其实时收集外界环境中的 物体软硬程度、物理位置等关键信息^[36,57,58].

近年来,电子皮肤传感器在医疗保健、健康监 测、触觉感知、感测定位以及智能仿生技术等方面 展现出巨大的发展潜力^[59,60]. 如图 6(a)—图 6(c) 所示, 基于 NiO@SiO₂/PVDF 纳米复合材料的自 驱动型电子皮肤触觉传感器具有非常高的受压灵 敏度,可以用于检测可变的静态、动态压力刺激以 及压力的空间分布状态,为实时监测卧床患者的生 理信号或生命体征提供了可能性 [57]. 多个电子皮 肤传感器集成的感测矩阵,可以根据矩阵的输出响 应信号来感应其上的压力变化情况,以此判断物体 的具体形状,如图 6(c)所示的两指按压和"O"形物 体 (质量约为 2.87 g) 静态放置情况下的电压分布 图和电容分布图,这验证了电子皮肤在感测定位方 面的实际应用^[61]. 另外, 基于柔性 PENG 的自驱 动生物传感器还可以植入到人体体液中以实时监 测血糖浓度、血压值、电解质平衡等各种生理指标. 2016年, Xue 等[11]提出基于压电效应-表面酶反应





Fig. 6. E-skin (biological) sensors based on flexible PENG: (a)–(c) E-skin tactile sensor based on NiO@SiO₂/PVDF nanocomposite film^[57]; (d) self-powered E-skin based on the coupled process of piezoelectric-enzyme reaction can be used to detect glucose levels in body fluids^[11].

耦合过程的自供电电子皮肤传感器,成功实现对家 兔体液内血糖浓度的体外实时检测,并用来模拟泪 液、唾液、尿液以及血液等真实的人体体液环境, 如图 6(d) 所示.该电子皮肤传感器具有体积小、生 理伤害小等优势,可以作为纳米血样仪来实时检测 人体不同体液中的血糖浓度.2019年,Lei等^[62]提 出一种用于实时血液分析的自供电生物传感电子 皮肤,该压电生物传感器以 GaN 纳米线的压电-生 物传感耦合效应作为感测机制,压电输出响应既可 以作为整个传感器件的驱动电源,又可以作为检测 血液中 C 反应蛋白 (CRP) 含量的压电生物传感 信号,对 0.624 mg/mL 蛋白浓度的响应高达 78.2%, 成功应用于家兔血液样本的实时分析检测.

3 基于自充电能源包的柔性能量存储 器件

压电效应与电化学效应相耦合,利用强压电极 化电场对电极化学反应的调制作用,同样能够将外 界环境中的机械能转化为电能进而转化为化学能, 由此发展出集环境能量收集与存储为一体的自充 电能源包 (SCPC).基于压电-电化学耦合效应的 SCPC 能够显著提升电池充电效率,是理想的能量 存储器件,特别是在柔性应用场景下,能够作为供 能模块使得柔性电子设备实现自驱动功能,适合心 脏起搏器、脑起搏器等植入式生物医学仿生器件.

用于柔性电子系统的自充电能源包主要涉及 能量收集、能量管理以及能量存储三个方面. SCPC由环境能量收集、管理、存储一体式内部集 成器件、单元和系统组成^[9,63].其中环境能量收集 单元可以利用压电特性将环境中的机械能通过集 成在内部的能量转换单元转换为电能^[64],再由内 部存储单元存储,采用压电材料作为电池隔膜,无 需额外的整流单元和储能器件.部分 SCPC 由于 组分材料特征,具有柔性和可延展性^[65].

如图 7 所示, 内部集成式 SCPC 采用"三明治

式"的多层平行结构,通常包括顶部外壳基板、阴极电极、压电核心层、阳极电极、底部外壳基板,此外还要借助于电解质和粘连剂等组分材料完成封装^[9,66-70].其中,外壳基板起到保护支撑、外部缓冲和电池封装的作用,柔性基板是柔性 SCPC 中关键的组件单元.阴极和阳极电极分别发生还原反应和氧化反应,二者共同完成可逆的氧化还原反应. SCPC 可视作新型压电式 LIB,但是其双电极之间的中心区域填充有压电材料,其产生的压电形变导致 SCPC 内部建立起强压电极化电场,调控电解质中离子等通过压电材料中的孔洞结构的迁移过程.

在宏观层面上, SCPC 的工作机制可以概括 为:当外部应力作用到 SCPC 上, SCPC 开始处于 "应力状态",应力由外部向内部传递,导致内部压 电材料产生形变,双电极之间建立起压电极化电 场,调控离子在电极之间的迁移运动,并且调控电



图 7 采用"三明治"结构的内部集成式自充电能源包 (a) 基于 PVDF 纳米薄膜的一体式自充电能源包^[9]; (b) 基于 PVDF-石墨 烯纳米片的柔性自充电能源包^[66]; (c) 基于 CuO / PVDF 纳米复合薄膜的自充电能源包^[67]; (d) 基于 PVDF-PZT 纳米复合薄膜的 自充电能源包^[68]; (e) 介孔 PVDF 纳米薄膜作为自充电能源包的压电分离器^[69]; (f) 基于介孔 PVDF-LiPF₆膜的全固态柔性自充 电能源包^[70]

Fig. 7. Internal integrated SCPC with "sandwich" structure: (a) An integrated SCPC based on PVDF nano-film^[6]; (b) flexible SCPC based on PVDF-graphene nanosheets^[66]; (c) CuO / PVDF nanocomposite film based novel SCPC^[67]; (d) SCPC based on PVDF-PZT nanocomposite film^[68]; (e) mesoporous PVDF nano-film can be used as piezoelectric separator of SCPC^[69]; (f) all-solid-state flexible SCPC based on mesoporous PVDF-LiPF₆ film^[70].
极材料上的氧化还原反应,将外界环境中的机械能 转换为化学能存储在 SCPC 中,直至达到化学平 衡.之后应力释放使得 SCPC 开始处于"释放状 态",内部压电材料形变减小,但此时氧化还原反 应逆向进行相比储能过程不容易进行.如此循环进 行,SCPC 内部的电荷和能量逐渐积累,完成能量 收集、能量管理与能量存储过程.SCPC 的输出性 能会受到外界应力的幅值和频率两种因素的显著 影响,即输出电压和短路电流在材料受压限度内均 会随着机械力幅值和频率的增加而增加.另外, SCPC 还展现出非常优异的输出循环稳定性,进一 步展现出其超强的续航能力和广阔的应用前景.

在微观层面上, SCPC 的内部微观机制类似 于 LIB 中的电化学过程, 区别在于其内部驱动力 来源于压电材料产生的压电电场, 如图 8 所示的基 于多孔 PVDF 纳米薄膜的 SCPC^[69]. 如图 8(a) 所 示, 在初始状态下, SCPC 未产生任何形变, 内部 处于动态平衡, 液态电解质 LiPF₆ 均匀稳定地分布 在整个内部空间,电极附近的离子浓度基本保持不 图 8(d) 所示, 当外界按压力 F 施加在 SCPC, 电极 之间的电势差推动 Li+ 经由 PVDF 纳米薄膜材料 中的孔洞结构从 LiCoO₂ 阴极传导到石墨阳极, 分 别在 LiCoO₂, C电极上引发氧化还原半反应: $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^-, y \text{C} + x \text{Li}^+ + x \text{CoO}_2 + x \text{Li}^+ + x \text{Li}^+$ $x e \rightarrow Li_x C_w$ SCPC 持续充电, 一直持续到内部达 到新的动态平衡. 如图 8(e) 和图 8(f) 所示, 当外界 按压力 F 释放后, 压电电场消失, 动态平衡被破坏, 部分 Li+和电子再次从石墨阳极回流至 LiCoO2 阴 极区域,但此时逆反应进行比例非常少,与电池中 的漏电相类似,再次达到新的动态平衡.至此,一 个完整的充电周期完成,等待按压力的再次施加以 进入新的充电周期. 由于充电过程能量积累与电池 中自然放电过程能量释放的不对等性,如此往复,



图 8 多孔 PVDF 纳米薄膜基自充电能源包的微观电化学过程^[69] (a) 在初始阶段, 电解质中的锂离子浓度处于动态平衡; (b) 当外力 F 施加到 SCPC 上时, 压电材料产生形变, 自充电能源包内部产生电势差; (c) 压电电场驱动 Li⁺ 和电子在电极之间进 行传导, 促进电极发生氧化还原反应; (d) 自充电能源包的内部再次逐渐达到动态平衡; (e) 当释放外力 F 时, Li⁺和电子反向传导; (f) 自充电能源包的内部趋于稳定并最终达到动态平衡状态

Fig. 8. Microscopic electrochemical process of porous PVDF nano-film based SCPC^[60]; (a) In the initial stage, the lithium ion concentration in the electrolyte is in dynamic equilibrium; (b) when the external force F is applied to SCPC, the piezoelectric material deforms and a potential difference is generated inside the SCPC; (c) the piezoelectric electric field drives Li⁺ and electrons to conduct between the electrodes, promoting the electrode to undergo REDOX reaction; (d) the interior of SCPC gradually reaches dynamic equilibrium again; (e) when the external force F is released, Li⁺ and electrons conduct in reverse; (f) the interior of SCPC tends to be stable and eventually reaches a dynamic equilibrium state. SCPC 实现内部能量的持续积累. SCPC 内部的离子浓度和电极电位的变化情况可以由能斯特方程进行描述.

压电电场由内部集成的柔性压电材料提供,并 且此柔性压电材料同时提供离子传输通道,柔性压 电材料的多功能使得 SCPC 实现了能量收集 (包 括能量转换)、能量管理 (包括内部化学整流)、能 量存储过程的一体化集成.由于减少了整流器件与 辅助的阻容器件等的能量损耗, SCPC 能量转化效 率显著提升.

柔性 SCPC 将会在柔性应用场景下发挥出重 要作用. 近年来, 柔性基板、柔性电极以及柔性压 电材料的涌现为柔性 SCPC 带来了新的发展机遇. 表 2—表 4 分别从柔性基板、柔性电极 (包括阴极 和阳极)、柔性压电材料 (核心层) 这三个方面归纳 整理出适用于柔性 SCPC 的组分材料, 这为进一 步优化设计柔性 SCPC 提供了借鉴与参考. 其中, 柔性聚酰亚胺外壳基板、LiCoO₂ 电极、Al-Cu 电 极、介孔 PVDF 及其掺杂型复合压电纳米薄膜等 是常用的组分材料. 特别是具有非中心对称结构的 极化 PVDF 压电材料可以展现出优异的压电特性, 其压电效应主要来源于材料内部的 β 晶相极化. 相 比于其他四种晶相 (α , γ , δ , ε), β 晶相具有更高的 压电特性,能够显著提高压电材料的输出响应.掺 杂 PZT, ZnO 等纳米粒子的 β晶相极化增强型 PVDF 复合压电纳米薄膜具有更高的 β 晶相含量 和更强的几何应变约束效应,因此同样可以提升柔 性 SCPC 的压电输出. 比如, PZT 具有较高的压电 势系数 (500-600 pC/N), 使得 PVDF-PZT 基压 电纳米复合薄膜的压电势明显增强[68].表5列举 了部分柔性 SCPC 的组分材料构成和输出性能分 析. 2019年以来,无铅压电纳米复合薄膜可以避免 柔性 PENG 中含铅、含汞等组分材料的化学污染 问题, 例如 Bi₄Ti₃O₁₂纳米颗粒/聚二甲硅氧烷 (BiTO NPs/PDMS) 无铅型复合膜^[41]、K_{0.5}Na_{0.5} NbO₃ (KNN)/PDMS/C 基无铅压电复合薄膜^[71]、无 铅 (1-x)KNaNbO3-x BaTiO3 纳米颗粒 (KNN-xBTO NPs)/PDMS 基掺杂增强型纳米复合薄膜^[48]以及 钐/钛掺杂的多孔 BiFeO₃ (Sm/Ti doped-BFO) 压 电陶瓷基压电复合膜^[72]等.

目前 SCPC 应用还需要解决应力作用下结构 的稳定性问题,这主要来源于"三明治式"多层平行 结构.虽然组分材料的物理尺寸已经达到了纳米级 别且具有较高的粘合度,但是当外界压力持续反复 施加在外部基板上,SCPC 的内部材料层可能会出 现滑动现象,导致压电材料发生非垂直漂移变形,

		Table 2. Summary of flexible substrate materials in SCPC.						
组分名称	主要功能	材料举例						
	保护支撑,	聚酰亚胺板/PI ^[11,23,25,41,43,44,50,66,70,73-79] ; 塑料基板 ^[80] ; PDMS基板 ^[11,29,37,40,78,81-87] ;						
外壳基板	避免泄露,	玻璃基板 ^[33,50,88,89] ; PET基板 ^[29,48,61,71,72,84,90-95] ;						
	封装缓冲	萘二甲酸乙二酯/PEN ^[96,97] ;聚氯乙烯/PVC ^[98,99] ;尼龙织物 ^[100]						
表 3 柔性电极材料汇总								
		Table 3. Summary of flexible electrode materials in SCPC.						
组分名称	主要功能	材料举例						
电池电极	为电极的氧化还原 反应提供反应场所 和反应物质	$\begin{array}{c} \mathrm{Cu}^{[32,66,70,71,73,78,80,92,98,99,101]}; \ \mathrm{Al}^{[11,23,25,33,41,66,70,73,79,85,95,97,102-105]}; \ \mathrm{LiCoO_2}^{[66,70]}; \ \mathrm{\Xi}^{\complement}_{(57,58,70,81,86]}; \\ \mathrm{\Xi}^{[32,66,70,71,73,78,80,92,98,99,101]}; \ \mathrm{Au}^{[29,40,43,44,50,74-76,82-84,87,96,97,103,107-109]}; \ \mathrm{Cr}^{[40,74,75,107]}; \\ \mathrm{\Xi}^{[49,54,94,100,107,110]}; \ \mathrm{\AA}^{[44,82,91]}; \ \mathrm{Ti}^{[11,23,25,55]}; \ \mathrm{Ni}^{[33,93]}; \ \mathrm{MnO_2}^{[111]} \end{array}$						
表 4 柔性压电核心材料汇总								
Table 4. Summary of flexible piezoelectric materials in SCPC.								
组分名称	主要功能	材料举例						
压电 分离层	压电效应; 为离子传 导提供动力等	ZnO纳米线/棒 ^[11,40,55,80,97,100,109] ; (介孔) PVDF纳米薄膜 ^[8,37,66,70,73,79,87,110] ; PVDF-ZnO复合薄膜 ^[50,74,75,81,103,111] ; P(VDF-TrFE)复合薄膜 ^[43,44,61,76,78,82,83,86,89,91,92,94-96,107,108] ; PVDF-BaTiO ₃ 复合薄膜 ^[10,44,90] ; PVDF-BiVO ₄ 复合薄膜 ^[88] ; PVDF-KNN复合薄膜 ^[102,104] ; PVDF-rGO-Ag复合薄膜 ^[85] ; PVDF-ZrO ₂ 复合薄膜 ^[88] ; PVDF-NiO-SiO ₂ 复合薄膜 ^[57] ; ZnPc纳米棒 ^[105] ; 单层MoS ₂ 薄片 ^[29]						

	-	1			
组分材料	电解质类型	峰值输出电压/电流	能量存储容量/µA·h	稳定性	主要特性
PVDF薄膜/LiCoO ₂ -TiO ₂ 电极/Al-Ti基板 ^[9]	液态LiPF ₆	327—395 mV (2.3 Hz, 45 N)	约0.036	约8000周期	PVDF-SCPC的雏形
PVDF纳米薄膜/LiCoO ₂ - 石墨烯电极/Al-Cu箔- 聚酰亚胺基板 ^[66]	液态LiPF ₆	500—850 mV (1.0 Hz, 34 N, 弯曲角度 10°)	约0.266	约450 min	石墨烯电极和聚酰 亚胺基板被首次应 用于柔性SCPC
介孔PVDF薄膜/LiCoO ₂ - 石墨电极/Al-Cu基板 ^[70]	固态LiPF ₆	25—473 mV (1.0 Hz, 30 N)	约0.118	约160 min	全固态可 弯折SCPC
PVDF-PZT纳米复合薄 膜/LiCoO ₂ -多壁碳纳米管电 极/Al-Cu基板 ^[68]	液态LiPF ₆	210—297.6 mV (1.5 Hz, 10 N)	约0.010	N/A	PZT具有较高 的压电势系数 (500—600 pC/N)
定向P(VDF-TrFE) 纳米纤 维/平行Cu电极/PI基板 ^[78]	N/A	12 V, 150 nA (1.6 Hz, 2 kPa)	N/A	N/A	高β晶相含量
PVDF-ZnO纳米复合薄膜 /Al-Au电极/PTFE基板 ^[103]	N/A	约600 mV (6.0 Hz, 21 N)	N/A	N/A	ZnO和PVDF材料的极 化方向相同,杂化结构 具有协同的压电特性

表 5 部分柔性 SCPC 的组分材料和输出性能举例 Table 5. Examples of component materials and output properties of flexible SCPC.

影响电极材料,可能造成 SCPC 无法正常充放电, 特别是液态电解质和受力不均匀的状态更会加剧 这种非稳定滑动状态.近年来,研究者们致力于从 多个角度提升 SCPC 的性能稳定性,目前主要有 以下两种有效的解决方案.其一是研制出性能更 加优异稳定的纳米复合/掺杂型压电材料,比如 小型卡套结构的 PVDF-CuO 纳米复合薄膜^[67]、 介孔纳米结构的 PVDF 薄膜^[70]、PVDF-ZnO 纳米 复合薄膜^[74,75,81]、P(VDF-TrFE) 纳米复合材料 等^[58,76,82,88-91,96,101,112].其二是采用凝胶电解质或固 态电解质替换传统的液态电解质掺杂来降低其流 动性,比如将介孔 PVDF 薄膜-固态 LiPF₆ 电解质 作为压电层-电解质材料等^[70].

4 总结与展望

小型化、智能化、集成化仍然是柔性电子与传 感器件的未来发展趋势,其在续航能力、供能需 求、灵活部署、安全封装等方面的要求越来越高. 柔性压电纳米发电机技术能够调控界面与表面的 压电极化电场以获得高性能传感与能量存储特性, 是实现柔性自驱动电子与传感技术的关键,特别体 现在:1)基于压电-气体分子屏蔽耦合效应的自供 电气体传感器在传感灵敏度、稳定性 (室温免加热 模式)方面显著提升;2)基于压电-电化学耦合效 应的自充电能源包展现出优异的充电效率和能量 存储性能,为新一代传感器和高性能能量存储器件的研发提供了思路.集能量收集与传感于一体的新一代传感器、集能量收集与存储于一体的自充电能源包将成为物联网中自驱动技术的主要发展方向.

柔性 PENG 的独特优势主要体现在以下方面: 1) 柔性 PENG 具有优异的柔性和可延展性,不仅 能够应用于传统的非柔性机械环境,而且能够应用 于诸如弯曲、拉伸、压缩等形变工作条件,应用场 景更加多样化,为柔性自驱动电子与传感技术提供 了可能性;2) 柔性 PENG 不仅可以作为柔性传感 器件的供能模块,而且可以集成为自驱动气体传感 器、压力传感器、生物传感器等传感器件,利用传 感特性实时监测人体生理信号或外界环境信号,在 医疗保健、环境监测、触觉感知、感测定位以及智 能仿生机器人技术等方面发挥出巨大的应用潜力; 3) 基于柔性 PENG 的自充电能源包以压电效应为 核心机制,具有较高的能量转换效率和能量存储效 率,可以作为高性能的能量存储器件,使柔性电子 设备实现自驱动功能.

柔性 PENG 的发展与应用还需要进一步发展 以下方面:1) 提高柔性 PENG 的压电输出功率, 以适应驱动大功率的柔性电子器件与系统;2) 继 续降低柔性 PENG 自驱动传感器件的响应和复原 时间,扩展可检测气体种类,改善气体选择性,拓展 可监测人体生理信号范围、增强传感灵敏度;3) 进 一步研究发展提升柔性 PENG-SCPC 的结构稳定性.

参考文献

- Miraz M H, Ali M, Excell P S, Picking R 2015 Internet Technologies and Application (ITA) Wrexham, UK, September 8–11, 2015 p219
- [2] Ahmed A, Hassan I, El Kady M F, Radhi A, Jeong C K, Selvaganapathy P R, Zu J, Ren S Q, Wang Q, Kaner R B 2019 Adv. Sci. (Weinh) 6 1802230
- [3] Hinchet R, Seung W, Kim S W 2015 ChemSusChem 8 2327
- [4] Niu S M, Wang X F, Yi F, Zhou Y S, Wang Z L 2015 Nat. Commun. 6 8975
- [5] Wang Z L, Jiang T, Xu L 2017 Nano Energy 39 9
- [6] Nathan A, Ahnood A, Cole M T, Sungsik L, Suzuki Y, Hiralal P, Bonaccorso F, Hasan T, Garcia Gancedo L, Dyadyusha A, Haque S, Andrew P, Hofmann S, Moultrie J, Daping C, Flewitt A J, Ferrari A C, Kelly M J, Robertson J, Amaratunga G A J, Milne W I 2012 Proc. IEEE 100 1486
- [7] Stoppa M, Chiolerio A 2014 Sensors 14 11957
- [8] Gao H P, Asheghali D, Yadavalli N S, Pham M T, Nguyen T D, Minko S, Sharma S 2019 J. Text. Inst. 111 906
- [9] Xue X Y, Wang S H, Guo W X, Zhang Y, Wang Z L 2012 Nano Lett. 12 5048
- [10] Yang Y, Pan H, Xie G Z, Jiang Y D, Chen C X, Su Y J, Wang Y, Tai H L 2020 Sens. Actuators, A 301 111789
- [11] Xue X Y, Qu Z, Fu Y M, Yu B W, Xing L L, Zhang Y 2016 *Nano Energy* 26 148
- [12] Hu Y F, Wang Z L 2015 Nano Energy 14 3
- [13] Jung Y H, Hong S K, Wang H S, Han J H, Pham T X, Park H, Kim J, Kang S, Yoo C D, Lee K J 2019 Adv. Mater. e1904020
- [14] Al Ahmadi N A 2020 Mater. Res. Express 7 032001
- [15] Mahajan S, Jagtap S 2020 Appl. Mater. Today 18 100483
- [16] Fine G F, Cavanagh L M, Afonja A, Binions R 2010 Sensors (Basel) 10 5469
- Wang S R, Zhao Y Q, Huang J, Wang Y, Ren H X, Wu S H, Zhang S M, Huang W P 2007 Appl. Surf. Sci. 253 3057
- [18] Verma M K, Gupta V 2012 Sens. Actuators, B 166–167 378
- [19] Shao F, Hoffmann M W G, Prades J D, Zamani R, Arbiol J, Morante J R, Varechkina E, Rumyantseva M, Gaskov A, Giebelhaus I, Fischer T, Mathur S, Hernández Ramírez F 2013 Sens. Actuators, B 181 130
- [20] Kim J H, Mirzaei A, Bang J H, Kim H W, Kim S S 2019 Sens. Actuators, B 300 126981
- [21] Bagherzadeh Nobari S, Hosseini Istadeh K, Kalantarinejad R, Elahi S M, Shokri A A 2018 Int. Nano Lett. 8 9
- [22] Xue X Y, Nie Y X, He B, Xing L L, Zhang Y, Wang Z L 2013 Nanotechnol. 24 225501
- [23] Qu Z, Fu Y M, Yu B W, Deng P, Xing L L, Xue X Y 2016 Sens. Actuators, B 222 78
- [24] Fu Y M, Nie Y X, Zhao Y Y, Wang P L, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 10482
- [25] Fu Y M, Zang W L, Wang P L, Xing L L, Xue X Y, Zhang Y 2014 Nano Energy 8 34
- [26] Nie Y X, Deng P, Zhao Y Y, Wang P L, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2014 Nanotechnol. 25 265501
- [27] Wang P L, Deng P, Nie Y X, Zhao Y Y, Zhang Y, Xing L L, Xue X Y 2014 Nanotechnol. 25 075501
- [28] Xue X Y, Fu Y M, Wang Q, Xing L L, Zhang Y 2016 Adv. Funct. Mater. 26 3128
- [29] Zhang D Z, Yang Z M, Li P, Pang M S, Xue Q Z 2019 Nano Energy 65 103974
- [30] Lin Y J, Deng P, Nie Y X, Hu Y F, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2014 Nanoscale 6 4604

- [31] Zhao Y Y, Lai X, Deng P, Nie Y X, Zhang Y, Xing L L, Xue X Y 2014 Nanotechnol. 25 115502
- [32] Ojha S, Paria S, Karan S K, Si S K, Maitra A, Das A K, Halder L, Bera A, De A, Khatua B B 2019 Nanoscale 11 22989
- [33] Modaresinezhad E, Darbari S 2016 Sens. Actuators, B 237 358
- [34] Aleixandre M, Gerboles M 2012 Chem. Eng. Trans. 30 169
- [35] Xu S, Hansen B J, Wang Z L 2010 Nat. Commun. 1 93
- [36] Kumar S K, Castro M, Saiter A, Delbreilh L, Feller J F, Thomas S, Grohens Y 2013 Mater. Lett. 96 109
- [37] Maity K, Mandal D 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 18257
- [38] Hosseini E S, Manjakkal L, Shakthivel D, Dahiya R 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 9008
- [39] Sinar D, Knopf G K 2020 Sens. Actuators, A 302 111800
- [40] Hu Y F, Xu C, Zhang Y, Lin L, Snyder R L, Wang Z L 2011 Adv. Mater. 23 4068
- [41] Maria Joseph Raj N P, Alluri N R, Khandelwal G, Kim S J 2019 Compos. B Eng. 161 608
- [42] Singh R K, Lye S W, Miao J M 2019 Sensors (Basel) 19 3739
- [43] Chen X L, Shao J Y, An N L, Li X M, Tian H M, Xu C, Ding Y C 2015 J. Mater. Chem. C 3 11806
- [44] Chen X L, Li X M, Shao J Y, An N L, Tian H M, Wang C, Han T Y, Wang L, Lu B H 2017 *Small* **13** 1604245
- [45] Fu Y M, Zhang M Y, Dai Y T, Zeng H, Sun C, Han Y C, Xing L L, Wang S, Xue X Y, Zhan Y, Zhang Y 2018 Nano Energy 44 43
- [46] Han W X, He H X, Zhang L L, Dong C Y, Zeng H, Dai Y T, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 29526
- [47] Liao Z P, Liu W H, Wu Y, Zhang C, Zhang Y, Wang X L, Li X 2015 Nanoscale 7 10801
- [48] Vivekananthan V, Chandrasekhar A, Alluri N R, Purusothaman Y, Joong Kim W, Kang C N, Kim S J 2019 Mater. Lett. 249 73
- [49] Zhu J, Qian J C, Hou X J, He J, Niu X S, Geng W P, Mu J L, Zhang W D, Chou X J 2019 Smart Mater. Struct. 28 095014
- [50] Jin C R, Hao N J, Xu Z, Trase I, Nie Y, Dong L, Closson A, Chen Z, Zhang J X J 2020 Sens. Actuators, A 305 111912
- [51] Cao Y Q, Li W, Sepulveda N 2019 IEEE Sens. J. 19 10327
- [52] Jin L, Zheng Y, Liu Z K, Li J S, Zhai H, Chen Z D, Li Y 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 1359
- [53] Maity K, Garain S, Henkel K, Schmeißer D, Mandal D 2020 ACS Appl. Polym. Mater. 2 862
- [54] Chen X L, Parida K, Wang J X, Xiong J Q, Lin M F, Shao J Y, Lee P S 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 42200
- [55] Zhao T M, Fu Y M, He H X, Dong C Y, Zhang L L, Zeng H, Xing L L, Xue X Y 2018 Nanotechnol. 29 075501
- [56] Niu X S, Jia W, Qian S, Zhu J, Zhang J, Hou X J, Mu J L, Geng W P, Cho J D, He J, Chou X J 2018 ACS Sustain. Chem. Eng. 7 979
- [57] Dutta B, Kar E, Bose N, Mukherjee S 2018 ACS Sustain. Chem. Eng. 6 10505
- [58] Karan S K, Mandal D, Khatua B B 2015 Nanoscale 7 10655
- [59] Zhu M M, Lou M N, Abdalla I, Yu J Y, Li Z L, Ding B 2020 Nano Energy 69 104429
- [60] Li M, Wang Y M, Yu Z H, Fu Y, Zheng J Q, Liu Y, Cui J Q, Zhou H M, Li D Q 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 13165
- [61] Jeong C K, Hyeon D Y, Hwang G T, Lee G J, Lee M K,

Park J J, Park K I 2019 J. Mater. Chem. A 7 25481

- [62] Lei Y Z, Zhao T M, He H X, Zhong T Y, Guan H Y, Xing L L, Liu B D, Xue X Y 2019 Smart Mater. Struct. 28 105001
- [63] Wang Z L, Wu W Z 2012 Angew. Chem. Int. Ed. 51 11700
- [64] Wang Z L, Song J H 2006 Science **312** 242
- [65] Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L 2012 Nano Energy 1 328
- [66] Xue X Y, Deng P, He B, Nie Y X, Xing L L, Zhang Y, Wang Z L 2014 Adv. Energy Mater. 4 1301329
- [67] Xue X Y, Deng P, Yuan S, Nie Y X, He B, Xing L L, Zhang Y 2013 Energy Environ. Sci. 6 2615
- [68] Zhang Y, Zhang Y J, Xue X Y, Cui C X, He B, Nie Y X, Deng P, Wang Z L 2014 Nanotechnol. 25 105401
- [69] Xing L L, Nie Y X, Xue X Y, Zhang Y 2014 Nano Energy 10 44
- [70] He H X, Fu Y M, Zhao T M, Gao X C, Xing L L, Zhang Y, Xue X Y 2017 Nano Energy 39 590
- [71] Xia M J, Luo C X, Su X X, Li Y H, Li P W, Hu J, Li G, Jiang H B, Zhang W D 2019 J. Mater. Sci.- Mater. Electron. 30 7558
- [72] Zhang Y Z, Wu M J, Zhu Q Y, Wang F Y, Su H X, Li H, Diao C L, Zheng H W, Wu Y H, Wang Z L 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1904259
- [73] Zhang H, Zhang X S, Cheng X L, Liu Y, Han M D, Xue X, Wang S F, Yang F, A S S, Zhang H X, Xu Z Y 2015 Nano Energy 12 296
- [74] Lee M, Chen C Y, Wang S H, Cha S N, Park Y J, Kim J M, Chou L J, Wang Z L 2012 Adv. Mater. 24 1759
- [75] Choi M, Murillo G, Hwang S, Kim J W, Jung J H, Chen C Y, Lee M 2017 Nano Energy 33 462
- [76] Pi Z Y, Zhang J W, Wen C Y, Zhang Z B, Wu D P 2014 Nano Energy 7 33
- [77] Anton S R, Erturk A, Inman D J 2010 Smart Mater. Struct. 19 115021
- [78] You S J, Zhang L L, Gui J Z, Cui H, Guo S S 2019 Micromachines 10 302
- [79] Guo R, Zhang H L, Cao S L, Cui X J, Yan Z C, Sang S B 2019 Mater. Des. 182 108025
- [80] Gao P X, Song J H, Liu J, Wang Z L 2007 Adv. Mater. 19 67
- [81] Jana S, Garain S, Ghosh S K, Sen S, Mandal D 2016 Nanotechnol. 27 445403
- [82] Parida K, Bhavanasi V, Kumar V, Wang J X, Lee P S 2017 J. Power Sources 342 70
- [83] Zhang L L, Gui J Z, Wu Z Z, Li R, Wang Y, Gong Z Y, Zhao X Z, Sun C L, Guo S S 2019 Nano Energy 65 103924
- [84] Waseem A, Johar M A, Hassan M A, Bagal I V, Ha J S, Lee J K, Ryu S W 2020 Nanotechnol. 31 075401
- [85] Pusty M, Sinha L, Shirage P M 2019 New J. Chem. 43 284
- [86] Siddiqui S, Lee H B, Kim D I, Duy L T, Hanif A, Lee N E 2018 Adv. Energy Mater. 8 1701520
- [87] Yang L, Zhao Q Y, Chen K N, Ma Y Z, Wu Y P, Ji H L,

Qiu J H 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 11045

- [88] Sarkar S, Garain S, Mandal D, Chattopadhyay K K 2014 RSC Adv. 4 48220
- [89] Zhang Y, Zhu W L, Jeong C K, Sun H J, Yang G, Chen W, Wang Q 2017 *RSC Adv.* **7** 32502
- [90] Zhao Y L, Liao Q L, Zhang G J, Zhang Z, Liang Q J, Liao X Q, Zhang Y 2015 Nano Energy 11 719
- [91] Gilshteyn E P, Amanbaev D, Silibin M V, Sysa A, Kondrashov V A, Anisimov A S, Kallio T, Nasibulin A G 2018 Nanotechnol. 29 325501
- [92] Zhao C X, Niu J, Zhang Y Y, Li C, Hu P H 2019 Compos. B Eng. 178 107447
- [93] Peng M Z, Liu Y D, Yu A F, Zhang Y, Liu C H, Liu J Y, Wu W, Zhang K, Shi X Q, Kou J Z, Zhai J Y, Wang Z L 2016 ACS Nano 10 1572
- [94] Zhou Z, Zhang Z, Zhang Q L, Yang H, Zhu Y L, Wang Y Y, Chen L 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 1567
- [95] Kim S R, Yoo J H, Cho Y S, Park J W 2019 Mater. Res. Express 6 086311
- [96] Li J, Zhao C M, Xia K, Liu X, Li D, Han J 2019 Appl. Surf. Sci. 463 626
- [97] Lee Y, Kim S, Kim D, Lee C, Park H, Lee J H 2020 Appl. Surf. Sci. 509 145328
- [98] Naik R, T S R 2019 Mater. Res. Express 6 115330
- [99] Khalifa M, Mahendran A, Anandhan S 2019 J. Polym. Res. 26 73
- [100] Zhang Z, Chen Y, Guo J S 2019 *Physica E* 105 212
- [101] Khalifa M, Mahendran A, Anandhan S 2018 Polym. Compos. 40 1663
- [102] Bairagi S, Ali S W 2019 Eur. Polym. J. 116 554
- [103] Fakhri P, Amini B, Bagherzadeh R, Kashfi M, Latifi M, Yavari N, Asadi Kani S, Kong L X 2019 RSC Adv. 9 10117
- [104] Bairagi S, Ali S W 2020 Org. Electron. 78 105547
- [105] Godfrey D, Nirmal D, Arivazhagan L, Rathes Kannan R, Issac Nelson P, Rajesh S, Vidhya B, Mohankumar N 2020 *Physica E* 118 113931
- [106] Chen J Y, Qiu Y, Yang D C, She J, Wang Z Y 2020 J. Mater. Sci.- Mater. Electron. 31 5584
- [107] Ye S B, Cheng C, Chen X M, Chen X L, Shao J Y, Zhang J, Hu H W, Tian H M, Li X M, Ma L, Jia W B 2019 Nano Energy 60 701
- [108] Wang A C, Hu M, Zhou L W, Qiang X Y 2019 Nanomaterials (Basel) 9 349
- [109] He P, Chen W L, Li J P, Zhang H, Li Y W, Wang E B 2020 Sci. Bull. 65 35
- [110] Khadtare S, Ko E J, Kim Y H, Lee H S, Moon D K 2019 Sens. Actuators, A Phys. 299 111575
- [111] Ramadoss A, Saravanakumar B, Lee S W, Kim Y S, Kim S J, Wang Z L 2015 ACS Nano 9 4337
- [112] Mandal D, Henkel K, Schmeisser D 2014 Phys. Chem. Chem. Phys. 16 10403

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator

Shen Mao-Liang¹⁾ Zhang $Yan^{1(2)3)\dagger}$

1) (School of Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

2) (Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

3) (College of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 24 May 2020; revised manuscript received 28 June 2020)

Abstract

Low-cost, easy-to-deploy and self-driven flexible electronic devices and flexible sensors will bring new opportunities for developing the internet of things, wearable, and implantable technologies, especially human health monitoring, tactile perception and intelligent robot electronic skin. Therefore, it is necessary to provide high-performance and continuous energy supply modules for flexible electronic devices and flexible sensors. Nanogenerator can achieve high-performance sensing and energy storage characteristics by regulating the polarization electric field at the interface and surface, which is indeed an ideal adaptation choice. In particular, flexible piezoelectric nanogenerator can convert mechanical energy into electrical energy by piezoelectric properties, and can be applied to various deformation conditions such as bending, stretching and compression, which provides a novel solution to the problems of limited energy supply and insufficient performance in flexible electronic and self-driven technology. The piezoelectric output response of piezoelectric nanogenerator can be used not only as an energy signal to self-drive flexible electronic devices, but also as a sensing signal that can be integrated into the self-driven flexible sensors such as gas sensor, pressure sensor and biological sensor. Predictably, self-powered gas sensor with energy harvesting and high-sensitivity sensing, and self-charging power cell with energy harvesting and efficient storage will become hot topics. In this paper, we review the recent developments of flexible piezoelectric nanogenerators in flexible sensors and energy storage devices.

Keywords: flexible piezoelectric nanogenerator, self-driven sensing, self-charging power cell PACS: 07.07.Df, 77.65.-j, 88.90.+t, 88.80.F- DOI: 10.7498/aps.69.20200784

[†] Corresponding author. E-mail: zhangyan@uestc.edu.cn

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

可拉伸导体的最新进展

何文倩 周湘 刘遵峰

Recent progress on stretchable conductors He Wen-Qian Zhou Xiang Liu Zun-Feng 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 177401 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200632 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200632 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶皮肤电子器件

Stretchable self-powered epidermal electronics from piezoelectric rubber for tactile sensing 物理学报. 2020, 69(17): 178701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200664

分子包埋纳米粒子薄膜阻变特性研究进展

Latest studies on resistance switching of molecular thin films embedded with nanoparticles 物理学报. 2017, 66(1): 017101 https://doi.org/10.7498/aps.66.017101

量子等离激元光子学在若干方向的最新进展 Some recent advances on quantum plasmonics 物理学报. 2019, 68(14): 147103 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190331

柔性纤维状超级电容器的研究进展

Recent advances in flexible fiber-shaped supercapacitors 物理学报. 2020, 69(17): 178201 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200159

悬浮液凝固研究进展

Recent progress of solidification of suspensions 物理学报. 2019, 68(1): 018101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181645

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator 物理学报. 2020, 69(17): 170701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200784

专题:柔性电子

可拉伸导体的最新进展*

何文倩¹⁾ 周湘^{2)†} 刘遵峰^{1)‡}

(南开大学化学学院,南开大学药学院,药物化学生物学国家重点实验室,功能高分子材料教育部重点实验室,天津 300071)
 (中国药科大学,天然药物国家重点实验室,生物活性天然产物研究江苏省重点实验室,南京 210009)

(2020年4月29日收到;2020年5月26日收到修改稿)

可拉伸导体因能够适应较大的变形以及与三维不规则表面实现无缝接触,受到了广泛关注,在信息、能源、医疗、国防等领域具有广阔的应用前景.在过去的几十年中,人们开发出了很多性能优异的导电纳米材料,如金属纳米线、碳纳米管、石墨烯和导电聚合物等.将导电纳米填料均匀分散到聚合物基质中是制备弹性导体的一种有效方法,可以实现导电性和拉伸性;另一种方法则是对导电复合物进行结构设计,引入可拉伸结构(如褶皱,网型,蛇形等),实现大形变下的性能稳定.本文主要总结了近五年来在弹性导体领域的最新进展,并指出了当前弹性导体领域存在的挑战.另外还讨论了一些柔性电子器件,如发光二极管、传感器、加热器等的研究现状,指明了柔性电子器件的发展趋势.

关键词:柔性电子设备,导电纳米材料,可拉伸结构,弹性导体 **PACS**: 74.25.fc, 81.16.Rf, 81.40.Jj

DOI: 10.7498/aps.69.20200632

1 前 言

柔性可拉伸电子设备能在严重变形下保持性 能稳定,因而受到了广泛关注,在柔性晶体管、智 能传感器、可拉伸能量收集器、柔性储能装置和软 体机器人等方面都有潜在的应用^[1,2].相对于传统 刚性电子材料来说,柔性电子设备可以通过拉伸、 弯曲等变形来适应各种不规则表面,也可以整合到 人体皮肤或衣服表面作为可穿戴设备使用.近年 来,多功能集成的可拉伸电子设备取得了很大的进 步.例如,将可拉伸能量收集和储能设备与柔性传 感器^[3]、加热器^[4,5]相结合,一方面从太阳能/摩擦 能收集能量对人体提供热量,另一方面通过传感器 感知生物医学信号,如心率、血压等.现如今,柔性可拉伸电子设备已经投放市场,并深受消费者喜爱,在 2018 年产值已经达到了 20.6 亿美元^[1].

制备柔性可拉伸电子的关键就是将刚性导电 材料柔性化,使其在各种变形下都能保持稳定的机 电性能.众所周知,纳米导电材料,比如金属材料、 碳材料、导电聚合物等,通常具有很高的导电率和 大的比表面积,但是拉伸性较差;而一些软的、拉 伸性好的聚合物基质材料往往不具有导电性,如聚 二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚氨酯 (PU)等.使刚性 导电材料具有拉伸性常用的一种办法就是"共混 法",即将导电纳米材料均匀分散到高分子弹性体 中,形成导电的三维网络结构^[6,7].这种方法简单有 效,得到的复合物既具有高电导率又能实现大形

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家重点研发计划(批准号: 2017YFB0307001)、国家自然科学基金(批准号: 51973093, U1533122, 51773094)、天津市自然科学 基金(批准号: 18JCZDJC36800)、天津杰出青年科学基金(批准号: 18JCJQJC46600)、中央高校基本科研业务费(批准号: 63171219)、东华大学化学纤维与高分子材料改性国家重点实验室(批准号: LK1704)和国家高层次人才专项支持计划(批准号: 组厅字 [2019]10 号)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhouxiang@cpu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: liuzunfeng@nankai.edu.cn

变.但是复合物在形变过程中由于导电路径断开,导致电阻急剧增加,限制了在柔性电子中的应用.

为了实现在大形变下保持电学性能稳定,科学 家们将带有可拉伸结构(如褶皱结构、蛇形结构 等)的导电层附着在聚合物基底上,形变过程中, 可拉伸结构发生变形,分担了施加在导电层上的部 分应变, 增大了拉伸面积, 使得导电层在较大拉伸 应变下保持连续,实现电阻稳定^[8,9]. 但是,这种具 有双层结构的复合物往往是由一层很薄的导电层 沉积在较厚的基底上制备的,整体导电率低,而且 结构不均匀,不适合应用在一些需要整体结构的地 方,比如电磁屏蔽等. 三维 (3D) 弹性导体的出现 解决了这一问题,与薄膜状的导体相比,3D导体 具有更高的电导率和拉伸性,而且整体结构均一. 3D 弹性导体主要是通过导电凝胶^[10,11]、3D 多孔基 底^[12,13] 来制备. 虽然 3D 弹性导体展现了优异的电 学性能,但是由于缺乏合理的内部结构设计,拉伸 过程中电阻变化比较大,限制了在柔性电子中的应 用.因此,制备出结构均一,高电导率且在大形变 下保持稳定性能的柔性电子材料仍然是一个挑战.

目前为止, 在制备可拉伸电子设备方面取得的 进展主要集中在弹性导体领域. 弹性导体, 作为柔 性可拉伸电子设备中最基础的原件, 既可以用作电 极、电气互联, 也可以用作应变传感器, 具有非常 重要的作用. 本文总结了近五年来在弹性导体制备 方面取得的成就以及可拉伸导体的相关应用. 主要 分为以下几个部分: 第二部分主要描述基于共混法 制备的弹性导体; 第三部分主要描述基于结构设计 制备的弹性导体; 第三部分主要描述 3D 弹性导体 方面的进展; 第五部分主要描述一些柔性电子器件 如场效应晶体管 (FET)、发光二极管、传感器、加 热器等.

2 基于共混法制备的弹性导体

将导电纳米材料均匀分散到聚合物基质中是 制备弹性导体一种简单有效的方法.常用的导电材 料主要有金属纳米线、碳纳米管 (CNT)、石墨烯 (graphene)、导电聚合物、液态金属等.一般来说, 增加导电填料的浓度会提高复合物的电导率,但同 时由于复合物强度增加而造成拉伸性下降^[14,15].因 此,实现电导率和机械变形之间的平衡是非常重要 的.导电纳米材料在聚合物基质中的分散性是影响 复合物性能的关键因素,目前常用的分散方法主要 有超声^[16,17]、热压^[18]、喷射^[19-21]等物理方法,以及 利用一些化学方法,如对纳米材料表面修饰上一些 亲水性基团 (-OH, -COOH等),或添加表面活性 剂^[22,23].此外,电学性能和化学性能的迟滞也会影 响导电复合物的性能.迟滞是由纳米填料和聚合物 基质之间的摩擦引起的,摩擦力使得纳米填料在经 历机械形变之后很难滑移到最初的状态.目前,解 决迟滞的办法主要是通过固定纳米材料之间的结 点,例如利用等离子体^[24]、石墨烯氧化物^[25,26]、高 温退火^[27]等来固定金属纳米线之间的结点,阻止 其在拉伸形变下的滑移,降低迟滞效应.下面将根 据导电材料的不同分别介绍一下基于共混法制备 的弹性导体.

2.1 基于金属纳米线制备的共混型弹性导体

金属纳米线因超高的导电率和延展性,已经 吸引了很多的关注.银纳米线 (AgNW),长径比 >1000 (直径约为30—200 nm,长度约为1—20 μm), 柔性好,且拥有超高的电导率^[28,29],在众多的纳米 金属材料中脱颖而出,成为研究次数最多的弹性电 极材料.AgNW 渗透网络拥有非常高的透明度,和 氧化铟锡 (ITO)相比,在近外红外波长下透明 度较高^[30],另外,AgNW 交叉处较低的熔合温度可 进一步降低导电网络的电阻.截至目前,已经报道 了很多基于 AgNW 制备的高性能透明可拉伸电极.

通过喷涂、真空抽滤-转移、压铸等方式将 AgNW 从溶液中沉积到弹性基底表面^[14,31,32],已经 成为制备 AgNW 透明电极的常用方法. Kim 等^[14] 利用聚氨酯尿素 (PUU) 来增强 AgNW 和 PDMS 的黏附性,制备了性能稳定的可拉伸透明电极,通 过强脉冲光照射来固定 AgNW 之间的结点,进一 步增加电极稳定性. 基于 AgNW-PUU-PDMS 复 合物制备的柔性透明电极 (图 1(a)),透明度可以达 到 85% 左右, 在 50% 的拉伸应变下电阻增加 2.3 倍 (图 1(b)). AgNW 网络除了以一种薄膜的形 式附着在聚合物基底上面之外,还可以嵌入到聚合 物基质内^[33,34], 解决了 AgNW 表面粗糙导致涂层 不均匀的问题. Yu 等^[33]将 AgNW 网络嵌入到交 联的丙烯酸酯基质内,制备了AgNW-聚合物电极. 该电极的表面粗糙度少于 5 nm, 而且展现了非常 高的透明度和导电率,用于制备发光二极管.随后, Yun 等^[34]将 AgNW 网络嵌入到聚 (丙烯酸叔丁



图 1 (a) AgNW-PUU-PDMS 薄膜被玻璃棒挤压的光学照片; (b) AgNW-PUU-PDMS 薄膜放置在拉伸装置上以及拉伸 50% 应变的光学照片^[14]; (c) AgNW-poly(TBA-co-AA) 复合物的制备过程; (d) AgNW-poly (TBA-co-AA) 复合物的截面扫描电镜 (SEM) 图; (e) AgNW-poly (TBA-co-AA) 复合物热驱动的示意图, 展示了 68% 的面积变化^[34]

Fig. 1. (a) Stretched area created by pressing AgNW-PUU-PDMS (silver nanowires-polyurethane-urea poly(dimethylsiloxane)) film with the end of a glass rod; (b) photographs of sample mounted on a stretching tester and sample after 50% increase in film length^[14]; (c) schematic illustration of the fabrication process of AgNW-polymer composites; (d) scanning electron microscope (SEM) image of the conductive cross-section surface of a AgNW-poly(TBA-co-AA) (poly(tert-butylacrylate-co-acrylic acid)) composite; (e) photographs of deformed circular active area of actuator in response to electric fields with different amplitude^[34].

酯-丙烯酸)(TBA-co-AA)内,制备过程如图 1(c) 所示. AgNW-(poly(TBA-co-AA)复合物片层电阻 低于 10 Ω/sq,在 140%的拉伸应变下,片层电阻 约为 10²—10³ Ω/sq,将其用作焦耳加热器,升温速 率高达 17 °C/s,同时,复合物薄膜发生面外驱动, 产生 68%的面积应变 (图 1(e)).

虽然基于纳米银线制备的弹性导体拥有极高的电导率和透明度,但是由于银在自然界中的含量极低,价格较为昂贵,不适合大规模制备.相比之下,铜纳米线不仅拥有与银相媲美的电导率,而且价格较为便宜,成为了制备柔性电极的理想候选材料.Han等^[35]利用等离子体焊接技术制备了基于铜纳米线渗透网络的透明可拉伸导体,该方法的巧妙之处在于用激光照射铜纳米线渗透网络,借助等离子体效应在纳米线结点处产生的热量进行结点焊接,如此一来,不仅增加了纳米线之间的连接强度而且降低了接触电阻,大大提高了渗透网络的电导率.另外,由于该过程是在低温条件下进行的,而且激光扫描的速度很快(>100 mm/s),因此,铜纳米线的氧化是非常少的,这是传统的热处理方法(整体加热)不可能实现的.将等离子体焊接的

铜纳米线渗透网络附着在弹性基底上,进行弯曲、 折叠、拉伸等各种机械变形,导体都能保持很好的 电学稳定性.

2.2 基于金属纳米片制备的共混型弹性导体

金属纳米片,如银片、金片、Mxene等,具有出 色的电导率和优异的机械性能,也被用于弹性电极 的制备,并取得了显著的效果. Matsuhisa 等^[36] 将银 纳米粒子原位还原成纳米银片,制备了高度拉伸 的、可打印的弹性导体, 起始电导率为 6168 S/cm, 当拉伸至 400%, 电导率仍能保持在 935 S/cm. Li 等^[37]和 Guo 等^[38]基于银片填充的有机硅橡胶 分别制备了可拉伸天线和电子皮肤 (图 2). 通过进 一步将银片整合到聚硼硅氧烷和聚二甲基硅氧烷 双交联的聚合物基质中得到了自愈的、高黏性的导 电复合凝胶^[39].除了银片之外,金(Au)在导电性 和长期稳定性方面也具有优异的性能,是制备可拉 伸电极的理想材料. Moon 等^[40]和 Shin 等^[41]在 95°C含四氯金酸氢和 L-精氨酸的水溶液中合成 Au 纳米片, 与橡胶基底复合后展现了大形变下稳 定的电学性能,可以将其用于制备可拉伸晶体管.



图 2 (a) 银片/橡胶复合物的光学照片和示意图; (b) 导电复合物作为皮肤电极检测皮肤拉伸压缩时的心电信号, 插图描述了拉伸和压缩时电极-皮肤界面的保形接触^[38]; (c) 由模板印刷工艺制备可拉伸天线的示意图^[37]

Fig. 2. (a) Optical photographs and schematic illustration of the formation process of Ag-PDMS/Ecoflex; (b) effect of skin deformation on electrocardiogram signals collected by electrically conductive composites electrode. The insets show the conformal contact at the skin-electrode interface during compression and stretch^[38]; (c) stencil printing process to fabricate a stretchable antenna^[37].

2.3 基于 Mxene 制备的共混型弹性导体

Mxene, 一种新型二维纳米材料, 分子式为 $M_{n+1}X_nT_x$, 其中M是一种过渡金属, X为碳或氮, T_x 表示表面官能化, Mxene 通过从 Max 相选择性地蚀刻掉A族 (通常为 IIIA 和 IVA 族元素) 层而制备. Mxene 的电导率在 6000—8000 S/cm 之间, 拥有亲水性的表面和良好的机械稳定性, 这种独一无二的性质使得 Mxene 成为制备柔性电极的理想材料.

Yue 等^[42] 采用简单的浸涂方法制备了 Mxene海绵,用作压阻式传感器时,展现了较宽的 检测范围 (147—442 kPa⁻¹)、快速的响应时间 (138 ms)和优异的耐久性 (>10000 次). Shang 等^[43]利用包含氧化石墨烯和乙二胺的 Mxene 水溶液通过自组装的方法制备了 Mxene 水凝胶 (图 3(a)),根据干燥方式的不同,Mxene 水凝胶可 以转换成具有两种不同形态和微结构的块状 Mxene: 疏松排列的 3D Mxene 泡沫和致密排列 的 3D Mxene 干凝胶 (图 3(b)和图 3(c)). 当用作 超级电容器时,如图 3(c)所示, 3D Mxene 水凝胶 展现出了比 2D 的 MXene /氧化石墨烯杂化膜和 MXene膜更高的电容和速率性能,在 5 A/g 的电 流密度下,可以产生 370 F/g 的超高电容.

2.4 基于液态金属制备的共混型弹性导体

液态金属可看作由正离子流体和自由电子气 组成的混合物,是一种可流动液体的不定型金属. 由于具有高的电导率和热导率以及大的可变形性, 液态金属常被用作一种导电填料.当液态金属与弹 性体混合后,液态金属倾向于破裂成微小液滴^[44], 在形变过程中,微滴能随着弹性基质一起发生变 形,在大应变下保持较高的电导率.另外,液态金 属也可以通过转移裂纹的传播来增强复合物的韧 性^[45].因此,基于液态金属制备的弹性导体往往能 同时实现大应变和高电导率.目前为止,已经报道 了很多关于液态金属制备的弹性导体.

Markvicka 等^[46] 基于镓铟合金 (EGaIn, 包括 75% 的镓和 25% 的铟) 制备了软的、可以高度形变 的弹性导体 (图 4(a)), 拉伸至 50% 的应变, 电阻变 化小于 10%; 同时, 复合物还展现出了对机械损伤 的坚韧性. 当导体受到破坏时, 悬浮在弹性机体内 的液态金属破裂成微滴, 重组形成新的导电路径. 根据这一性质可以用作自修复的软体机器人, 如 图 4(b) 所示, 文中使用的软致动器由嵌入在热敏 胶带中的形状记忆合金线组成, 通过焦耳加热致 动, 图 4(c) 展示了机器人被破坏后的运动过程. Yun 等^[47] 报道了一种由 EGaIn 微滴和金属磁性



图 3 (a) Mxene 水凝胶制备过程示意图; (b), (c) 3D Mxene 泡沫和 3D Mxene 干凝胶的光学图片; (d) Mxene 水凝胶, MXene /氧 化石墨烯杂化膜和 MXene 膜在电流密度 0.2—1000 A/g 的速率性能; (e) 在 1000 mV/s 下的循环伏安图^[43]

Fig. 3. (a) Schematic illustration of the formation process of MXene hydrogel; (b), (c) optical photographs of the 3D MXene foam and 3D MXene xerogel; (d) rate performance of the the Mxene hydrogel, Mxene/ reduced graphene oxide film, and MXene film electrodes at current densities ranging from 0.2 to 1000 A/g; (e) cyclic voltammetry profiles collected at 1000 mV/s^[43].



图 4 (a) 带有内部导电路径的液态金属复合物被拉伸和加捻的光学照片, 左边的插图展示了未变形的液态金属复合物, 右边的插图为复合物被拉伸 50% 的光学照片; (b) 自修复的软体机器人; (c) 从软机器人的自上而下视图穿越平滑地形的电影帧序列^[46]

Fig. 4. (a) A liquid metal (LM)-elastomer composite being stretched and twisted with an intricate design of electrically conductive traces. The lower left inset shows the undeformed sample and lower right inset is an optical micrograph showing the LM micro-droplets in the elastomer at $\phi = 50\%$; (b) a soft quadruped with autonomously self-healing soft-matter electronics; (c) movie frame sequence from the top-down view of the soft robot traversing smooth terrain^[46].

微粒填充的磁流变弹性体 (LMMRE),相比于其他 弹性体,LMMRE 在自然状态下电阻呈现最大值, 当进行机械变形后 (如压约缩、拉伸),电阻急剧下 降 (图 5(b)),具有正压电效应,可以用作传感器 (图 5(c)).对于使用不规则镍金属颗粒填料的 LMMRE,通过施加小于 0.2的应变,其电阻率可 以降低到初始值的百万分之一,具有 7.88 × 10⁷ 的 高压电系数.另外,这种复合物还拥有很高的热导 率,可以作为加热装置使用.图 5(d) 描述了LMMRE 薄膜作为压敏性智能加热装置的应用,该装置可以 通过抓握施加压力来调节温度.

2.5 基于石墨烯制备的共混型弹性导体

石墨烯是一种由碳原子以 sp²杂化轨道组成 六角型呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料,具有电子迁 移率高、化学稳定性和热稳定性高、比表面积大、 机械强度高、接触电阻低等特点^[48,49],已被广泛应 用于制备电化学传感器、生物传感器,场效应晶体 管等一些柔性电子器件^[50,51].在与其他导电材料复 合后,比如银、CNT等,其导电性和热稳定性将进 一步得到提高,大大拓宽了在柔性电子领域的应用.

Won 等^[52] 基于化学气相沉积 (CVD) 法制备 了可拉伸的石墨烯-聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Graphene-PET)透明电极,在 30%的拉伸应变下 电阻变化小于 5%,在触摸面板和太阳能电池的制 备中具有潜在的应用价值. Mu 等^[53]使用具有多 级褶皱结构的石墨烯凸起相对放置用作传感器阵 列制备了电子皮肤. 将石墨烯和金属纳米线混合来 制备高性能的柔性透明电极是一个很好的方法. Woo 等^[27]利用石墨烯来固定 AgNW之间的结点 以降低 AgNW之间的迟滞,从而获得了高透明 (94%)、高电导率(33 Ω/sq)的柔性 Graphene-AgNW 电极 (图 6(a)),在 100%的拉伸应变下,电 阻变化小于 10%,弯曲至 27%的应变,电阻变化忽 略不计(图 6(b)和图 6(c)).图 6(d)—图 6(f) 描述 了 Graphene-AgNW 电极结合无机发光二极管作 为单像素隐形眼镜显示器的应用.

2.6 基于 CNT 制备的共混型弹性导体

CNT 是由一个或几个石墨烯片层卷曲而成的 纳米级空心同轴圆管, 层间距离约为 0.34 nm, 直径 在 2—20 nm 之间, 长度可以达到几米长, 如此高的 长径比使碳纳米管具有非常好的柔性, 可以形成大孔 径的渗透网络, 增加可见光的透过率. 另外, 碳纳米 管拥有非常高的机械强度 (杨氏模量约为 1 TPa, 拉 伸模量为 140 GPa)^[54] 和电导率 (1×10⁸ S/m)^[55,56].



图 5 (a) 磁流变弹性体的 SEM 图, 标尺为 10 μm; (b) LMMRE 电阻与应变的关系; (c)LMMRE 作为传感器监测手指运动过程 中的电阻变化; (d) 手持式加热装置的分解示意图和红外热图像, 标尺为 1 cm^[47]

Fig. 5. (a) SEM images of the liquid metal-filled magnetorheological elastomer (LMMRE). Scale bars are 10 μ m; (b) resistancestrain curve of the LMMRE; (c) resistance-strain curve of the LMMRE as a sensor. Inset are finger with different gestures; (d) exploded schematics and thermal images of the hand-held heating column. Scale bars are 1 cm^[47]. 而且,碳纳米管可以以相对较低的成本进行大规模 生产.因此,碳纳米管作为一种导电填料用来制 备柔性电极引起了学术界和工业界的广泛兴趣. 基于碳纳米管制备的弹性导体主要分为碳纳米管/ 弹性体复合物,碳纳米管薄膜以及碳纳米管纤维 这三种类型,下面分别介绍在这几个方面取得的 成就.

Sekitani 等^[19]将单壁碳纳米管 (SWNT) 均匀 分散到氟橡胶中,制备了可打印的弹性导体 (图 7(a)), 从 SEM(图 7(b))中可以看到,SWNT 在氟橡胶中 形成了互联的大孔径导电网络.SWNT/氟橡胶复 合物具有高电导率和大拉伸性 (分别为 100 S/m 和 100%),将其用于制备柔性发光二极管,在 50%的拉伸应变下,亮度保持稳定.Lee 等^[57]将 CNT 卓越的机械强度和透过率与 AgNW 高的导 电率相结合制备了多级结构的 CNT/AgNW 复合 物,展现了 93%的透过率、460%的拉伸性,以及 较高的电导率 (片层电阻仅为 24—27 Ω/sq),与只 含有 AgNW 的导电复合物相比,在相同的拉伸应 变下,表现出了较低的电阻变化 (图 7(c) 和图 7(d)).

利用取向度较高的 CNT 阵列来制备 CNT 导 电复合物也是一种有效途径^[58-61]. Zhang 等^[58]将 CNT 薄膜嵌入到 PDMS 中制备了可拉伸的透明 导体,图 8(a) 展示了从 CNT 森林中拉出的 CNT 薄膜具有良好的取向性,从图 8(b)可以看出, CNT-PDMS 复合物在第二次拉伸至 120% 应变的 过程中, 电阻变化非常稳定. Liu 等 [59] 使用交叉排 列的 CNT 薄膜制备了不同取向的弹性导体, 排列 方式如图 8(c) 所示. 这种交叉排列的 CNT 薄膜在 电学性能上具有各向同性,在机械性能上具有各向 异性. 将其与 PDMS 复合, 在 30% 的拉伸应变下 循环 200次, 电阻增加 1.15倍 (图 8(e)). 另外, CNT 纤维拥有与单根 CNT 相同的机电性能,也 被用来制备弹性导体. CNT 纤维可以通过对 CNT 束的连续干纺或湿纺来制备. Kim 等^[60] 使用 分层的 CNT 纤维制备了灵敏的可穿戴的多模式电 容式传感器,如图 8(f)所示,这种电容式传感器 能感应多种外部刺激,如触觉、温度、湿度以及 生物学变量等. 作为触觉传感器使用时能检测到 0.4 Pa的压力,响应时间仅为68 ms,非常灵敏.



图 6 (a) Graphene-AgNW 薄膜在 PET 基底上的实物照片,标尺为 2 cm, 插图为复合物的 SEM 图,标尺为 5 µm; Graphene-AgNW-PDMS 在弯曲 (b)、拉伸 (c) 过程中的电阻变化; (d) 单像素隐形眼镜显示器的示意图; (e) 隐形眼镜装置的实物照片,标尺 为 5 mm, 插图为混合电极和隐形眼镜表面略微凹陷的无机发光二极管的光学显微图像,标尺为 300 µm; (f) 人体模型眼睛上的无 机发光二极管混合电极隐形眼镜装置的照片,标尺为 5 mm^[27]

Fig. 6. (a) Photograph of graphene-AgNW hybrid film on a polyethylene terephthalate (PET) substrate. The scale bar indicates 2 cm. The inset shows a SEM image of this hybrid (scale bar: 5 μ m); (b), (c) relative difference in resistance as a function of radius of curvature and tensile strain; (d) schematic illustration of the device layout; (e) photograph of the contact lens device (scale bar: 5 mm). (Inset: optical microscopic image of slightly sunken inorganic light-emitting diode (ILED) on the surface of hybrid electrode and contact lens. Scale bar is300 μ m); (f) a photograph of the ILED-hybrid electrode-contact lens device on an eye of a mannequin. Scale bar is 5 mm^[27].



图 7 (a) 在 PDMS 上印刷弹性导体, 左插图显示 SWNT 呈浓稠糊状, 右插图为线宽为 100 μm 的印刷弹性导体的显微镜照片; (b) SWNT 复合物的 SEM 图像^[19]; (c) CNT/AgNW 纳米复合物中 AgNW 和 CNT 含量与透明度的关系; (d) CNT/AgNW 纳米复 合物与只含有 AgNW 的复合物在拉伸过程中的电阻变化^[57]

Fig. 7. (a) Printed elastic conductors on a PDMS sheet. The insets show single walled carbon nanotubes (SWNTs) dispersed in paste and a micrograph of printed elastic conductors with a line width of 100 μ m; (b) SEM image of the elastic conductor^[19]; (c) surface plot of transparency for various AgNW and carbon nanotubes (CNT) concentration; (d) stretchability comparison of AgNW only percolation network and hierarchical multiscale AgNW/CNT hybrid nanocomposite^[57].



图 8 (a) 从 CNT 森林中拉出的取向 CNT 薄膜的 SEM 图,箭头代表拉伸方向;(b) CNT-PDMS 薄膜在第一次、第二次拉伸-释放过程中的电阻变化^[58];(c) 三种 CNT 薄膜堆叠排列的示意图;(d) 两层 CNT 交叉排列的 SEM 图;(e) CNT 呈 (45°, 45°) 交叉排列的 CNT-PDMS 薄膜在第一次拉伸后的连续三次拉伸 30% 的电阻变化^[59];(f) 由 CNT 纤维制备的电子皮肤在拉伸状态的光学照片^[60]

Fig. 8. (a) SEM images of CNT ribbons directly drawn from CNT forest (arrow shows the drawing direction), and magnified CNT ribbons; (b) resistance of a CNT/PDMS film as a function of tensile strains in the 1 st stretching, 1 st releasing and 2 nd stretching cycles^[58]; (c) illustration of strips of cross-stacked films with three typical directions; (d) SEM image of a 2-layer cross-stacked CNT film; (e) change of resistance of a $(45^{\circ}, 45^{\circ})$ SACNT/PDMS film during three sequential stretch processes after the first stretch process^[50]; (f) photographs of a fully fabricated e-skin device under stretching conditions^[60].

2.7 基于导电聚合物制备的弹性导体

导电聚合物不仅可以通过对分子结构的调控 来改变机械性能和电学性能,而且还方便加工,成 为制备弹性导体的又一候选物.聚(3,4-乙烯二氧 噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)拥有非 常高的电导率(1000 S/m)和杨氏模量(>2 GPa), 其光学透过性与ITO相似,已经成为最常用的导 电聚合物之一^[62,63].它可以通过在聚合物溶液中使 用极性溶剂、表面活性剂和离子液体等来控制溶剂 干燥过程中的聚合物形态,从而改善电学和机械性 能^[64,65].

Kim 等^[66] 通过掺入非挥发性表面活性剂 Triton X-100 来改变 PEDOT:PSS 的纳米结构和 黏弹性,增强 PEDOT:PSS 的拉伸性.将改进的 PEDOT:PSS 涂于金属电路上 (PEDOT:PSS 可以 固化金属层上的裂纹),保护金属层在严重的机械 变形下不受破坏,维持稳定的电导率.Wang 等^[67] 通过向 PEDOT 薄膜中引入离子增强剂 (STEC) 来增加薄膜的结晶度 (图 9(a) 和图 9(b)),以此提 高复合物的电导率和拉伸性.从图 9(c) 可以看到, 加入离子增强剂的 PEDOT 薄膜的拉伸性提高了 近 60 倍; 图 9(d) 描述了拉伸过程中电导率的变 化,可以看到, PEDOT 薄膜在 100% 的拉伸应变 下仍具有 410000 S/m 的电导率.

尽管基于共混法制备的本体弹性导体已经取 得了巨大的进步,但是由于缺乏合理的内部结构设 计以及导电填料是不可拉伸的,导致导电路径在拉 伸过程中断开,造成电阻的急剧增加,限制了在柔 性电子中的应用.为此,科学家们在此基础上引入 了结构设计,在弹性导体的导电层或者基底层上创 建了可拉伸的结构,从而保证了在变形过程中导电 层的连续,维持稳定的机电性能.

3 基于结构设计制备的弹性导体

自然界中的一些几何结构,如褶皱结构、网型 结构以及螺旋形结构等,当受到外部应力时,都能 通过改变自身的形状来承担部分应变,从而保护其 结构的完整性.科学家利用这一原理,在弹性导体 中引入这类可拉伸性的结构,大大提高了导体在形 变下的电学稳定性.



图 9 (a) PEDOT:PSS 和离子增强剂的分子结构式; (b) PEDOT:PSS 薄膜加入 STEC 后的示意图; (c) PEDOT/STEC 薄膜的应 力应变曲线; (d) 加入不同离子增强剂的 PEDOT:PSS 复合物在拉伸过程中的电导率变化, 插图为 PEDOT/STEC 薄膜在拉伸状 态下的照片^[67]

Fig. 9. (a) Chemical structures of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and representative ionic additives–assisted stretchability and electrical conductivity (STEC) enhancers; (b) schematic diagram representing the morphology of a stretchable PEDOT film with STEC enhancers; (c) stress/strain of freestanding PEDOT/STEC films; (d) conductivity under various strains for PEDOT with different STEC enhancers. Inset: photograph showing a freestanding PEDOT/STEC film being stretched^[67].

3.1 具有褶皱结构的弹性导体

使用"褶皱结构"可以获得具有稳定电阻的弹 性导体,褶皱在拉伸过程中的展开赋予了弹性导体 极大的拉伸性,同时也保证了导电网络的连续性, 稳定电阻.面外褶皱结构主要是通过将导电层沉积 到预拉伸的弹性基底上或者图案化的模板上来制 备^[68-74].近年来,基于碳纳米管、石墨烯以及纳米 银线等新型纳米材料制备的褶皱型弹性导体已经 取得了很大的进步.

例如, Chen 等^[68]利用机械刻蚀的方法制备了 褶皱的 Graphene-PDMS 复合物,光学透过率达 到 75%,拉伸性达到 40%(图 10(a)). Suh 等^[69]利 用裂纹模板和快速低温烧结法制备了铜纳米粒子 导电复合物,图 10(b)揭示了铜纳米粒子在 PET 薄膜上呈不规则网络排布,从图 10(c)可以得知, 在弯曲半径 1.04 mm 的状态下,电阻变化 3%. Jang 等^[74]制备了具有高纵横比 (17—367)的蛇纹石结 构的 Ag-PDMS 弹性导体 (制备过程如图 11(a) 所示),实现了高电导率和透明性的结合,当片层 电阻为 7.6 Ω/sq时,其透过率可以达到 90.5% (图 11(b)),而且拉伸至应变 100%,电阻变化小于 1/2

(图 11(c)).

通过弹性基底的预拉伸-释放构建面外褶皱结构也是制备弹性导体常用的方法. Liu 等^[70]利用取向碳纳米管薄膜自组装于大形变高分子弹性体氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物表面制成多级"褶皱结构"(图 12(a)和图 12(b)),实现应变大于 1000%,电阻变化小于 5%. 通过进一步减小弹性体纤维的直径,该课题组又制备了直径小至 40 μm 的弹性导电纤维,电导率可以达到 194.7 S/m,最大应变达到 800% (图 12(d))^[75]. 另外,导电聚合物也能通过这种预拉伸-释放的方法形成褶皱结构. Seol 等^[76]将功能化的还原氧化石墨烯纳米片与 PEDOT:PSS 混合形成纳米复合物,然后将其附在预拉伸的 PDMS 基底上,得到的复合物在 550 nm 处有 86% 的透光率,片层电阻约为 20 Ω/sq.

除了面外褶皱结构之外,基于面内褶皱结构制备的弹性导体也被广泛研究. Zhu和 Xu^[77]将CNT 阵列直接沉积到没有预拉伸的 PDMS 基底上,利用拉伸-释放过程 CNT 之间的相对滑移,制备了褶皱的 CNT 网络,如图 13(a)和图 13(b)所示,在120%的拉伸应变下电阻增加 1.5 倍. Pyo 等^[78]通过压缩漂浮在水面上的 AgNW 渗透网络,制备



图 10 (a) 具有不同 CVD 沉积时间的聚乙烯醇 (PVA) 涂覆的平面和褶皱石墨烯片的电阻对拉伸应变的依赖性^[68]; (b) PET 薄膜上铜纳米粒子的 SEM 图; (c) 铜纳米粒子复合物在弯曲过程中的电阻变化,下面插图展示了薄膜在最大最小弯曲半径下的状态,右边插图展现了薄膜在折叠 (破坏) 状态下仍然导电^[69]

Fig. 10. (a) Dependency of resistance of the polyvinyl alcohol (PVA)-coated planar and wrinkled graphene sheets with different chemical vapor deposition (CVD) deposition times on the tensile strain ^[68]; (b) SEM image of transferred Cu nanoparticle random network on a PET film; (c) resistance change against bending radius. Bottom inset pictures show the digital image at maximum and minimum bending radius. Right inset pictures show permanently damaged (folded) transparent conductor at maximum bending radius, yet electrically conductive^[69].



图 11 (a) 蛇纹石结构的 Ag-PDMS 弹性导体的制备过程; (b) 弹性导体透明度与片层电阻的关系; (c) Ag-PDMS 弹性导体在拉伸过程中的电阻变化^[74]

Fig. 11. (a) Fabrication of the serpentine transparent conductors; (b) the relationship between the transmittance and sheet resistance of the composites; (c) the resistance of composites plotted as a function of the applied strain percentage^[74].





Fig. 12. (a) Steps in the fabrication of an $NTS_m@$ fiber; (b) SEM images showing long- and short-period buckles for an $NTS_{180}@$ fiber at 100% applied strain ^[70]; (c) schematic illustration of the melt-draw method used for the preparation of micrometer-size rubber fibers; (d) fiber electrical conductivity versus applied strain (with an inset for small applied strains)^[75].



图 13 (a) 面内褶皱的 CNT 的 SEM 图; (b) CNT-PDMS 在拉伸过程中的电阻变化^[77]; (c) 褶皱的 AgNW 网络透明电极的制备过 程示意图; (d), (e) 水面漂浮的 AgNW 网络压缩前后的光学显微镜图^[78]

Fig. 13. (a) SEM image showing the lateral buckling of CNTs; (b) resistance change of a typical CNT-PDMS film as a function of applied strain^[77]; (c) schematic for the preparation of AgNW networks with wavy configurations; (d), (e) optical microscope images of AgNW networks floated on water (d) before and (e) after compression^[78].

了褶皱结构的透明电极 (图 13(c)), 拉伸至 30% 的 应变, 电阻增加 2 倍. SEM 图描述了压缩前后漂浮 在水面上的 AgNW 网络的形态变化. Jin 等^[79]将 沉积上金 (Au) 的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 纳米纤 维网络转移到双向预拉伸的 PDMS 基底上, 得到 了褶皱的 Au/PVP-PDMS 透明弹性导体, 相比于 直的 Au/PVP 纳米纤维网络结构, 该导体具有较 大的拉伸应变 (140%), 在 20% 的拉伸应变下循环 1000 次, 电阻变化小于 7%.

3.2 具有螺旋结构的弹性导体

电话线、弹簧等这种螺旋结构,也被引入到弹 性导体中以增加拉伸性. Rojas 等^[80]利用光刻工艺 制造微米级螺旋形结构金属弹簧,用来连接弹性电 路中的硅原件,实现了较大形变下的电阻稳定. Zhang 等^[81]使用碳纳米管薄膜呈一定角度对橡胶 纤维进行螺旋缠绕,利用螺旋弹簧结构,拉伸应变 700%范围内电阻增加 670%.

3.3 基于纳米模具制备网型结构弹性导体

由纳米模具制备的弹性导体具有明显的结构 特征:完全互联的导电纳米线以及由纳米线形成的 大孔结构.这种结构导致纳米线之间的接触下降, 导电率高,另外还可以提高可见光的透过率,因此, 纳米模具已经成为制备弹性导体的一种常用方 法^[82-87].

Jang 等^[83] 使用阳极氧化铝模板和金属溅射方 法制备了二维有序排列的蜂窝型弹性导体,展示了 较高的导电率 (70 Ω/sq) 和透明度 (70%); Hong 等^[84] 在柔性基底上选择性激光烧结纳米粒子油墨制备 了透明金属网格导体,这种金属网格结构具有超强 的稳定性,在弯曲、折叠等机械变形下,结构仍保 持原状,不会被破坏;在弯曲半径 15 mm 下循环 5000次, 电阻变化 3%; Xu 等^[85]利用裂纹模板 制备了柔性矩形 Ag 网络薄膜, 具有出色的机械 强度和可控的光电性能 (在 91% 的透射率下电阻 为 2.0 Ω/sq), 引入电致变色层 WO₃, 展现了超快 的切换时间 (漂白/着色的时间为 0.25/0.18 s), 可用于柔性显示器. Wang 等^[86] 制备不同取向的 AgNW-PVA 纤维电极, 制备过程如图 14(a)—(c) 所示. 对于任意取向的 AgNW 纤维电极来说, 拉 伸至 100% 的应变电阻变化 10%, 用作自供电传感 器,响应时间为70ms,在触觉和触摸板技术中具 有较大的应用潜力.



图 14 (a)使用不同收集器制备不同取向的 PVA 纤维的示意图; (b) 图案化电极的工艺流程图,包括金属化、纳米纤维转移、图 案化和包装; (c) 不同取向 PVA 纤维的 SEM,标尺为 10 µm; (d) 柔性 AgNW 电极的光学照片^[86] Fig. 14. (a) Schematic illustration of the electrospinning with different collectors to obtain various PVA NFs with controlled fiber orientation; (b) technological flow chart of the patterned electrode, including metallization, nanofibers (NFs) transfer, patterning,

orientation; (b) technological flow chart of the patterned electrode, including metallization, nanofibers (NFs) transfer, patterning, and packaging; (c) SEM images of different oriented PVA NFs. Scale bar is10 μ m; (d) optical photographs of a fabricated stretchable transparent AgNWs electrode^[86].

基于结构设计制备的弹性导体拥有非常好的 拉伸性和稳定的机电性能,但是这种类型的导体也 存在明显的缺点^[9].一方面,实现褶皱、网型等结 构,需要用到预拉伸、光刻等技术,操作过程复杂, 大规模制备较为困难;而且褶皱结构可能会增加光 的散射,导致透过率降低,同时,带有褶皱结构的 弹性导体可能会出现粗糙的表面,当集成到设备中 时会导致短路;另一方面,双层结构的弹性导体整 体电导率低,结构分布不均匀,在需要整体结构的 应用中如电磁屏蔽、吸波等方面受到限制.

4 三维弹性导体

由互联的导电材料制备的三维可拉伸导体,具 有相当高的机械耐久性,其特定的 3D 几何结构能 够通过形状变形来承担部分应变,并在一定程度上 保持导电路径的连续性.与薄膜状的导体相比,三 维的可拉伸导体展现了高的电导率和拉伸性.

4.1 气凝胶

气凝胶因其优异的机电性能,柔性好,电导率

高,且具有整体均一的三维结构,已经吸引了众多 研究者的目光.常见的气凝胶有单壁碳纳米管气凝 胶、铜纳米线气凝胶以及银纳米线气凝胶等.气凝 胶的出现代表着三维弹性导体的诞生,在一些需要 整体结构的应用中发挥了极大的作用,比如吸波、 电磁屏蔽等.

单壁碳纳米管气凝胶,通过分散的单壁碳纳米 管水性凝胶在临界干燥点干燥产生,质量非常轻, 单壁碳纳米管彼此之间通过范德华引力相互连接. 单壁碳纳米管气凝胶的电导率和透过率可以通过 SWNT 的取向和孔径大小进行调节. Kim 等^[88]制 备的单壁碳纳米管气凝胶具有很高的电导率 (70—108 S/m),拉伸至 100%的应变电阻变 14%, 3 μm 厚的单壁碳纳米管气凝胶光学透过率可以达 到 93%. 万鹏博课题组^[89]基于功能化的 SWNT, PVA 和聚多巴胺 (PDA) 制备混合网络水凝胶,展 现了超高的自愈性和黏性,作为可穿戴传感器使用 时与无线发射器耦合来监测人类活动. 钟林鑫课题 组^[90]制备的碳纳米管-还原氧化石墨烯-纤维素纤 维 (CNT-rGO-CNF) 气凝胶展现了超高的可压缩 性 (95%), 卓越的弹性以及超强的灵敏度, 将其用作 压敏传感器, 可以检测到 0.875 Pa 的压力 (图 15(a)). 除了碳材料的气凝胶之外, 金属纳米线气凝胶也被 用来制备弹性导体. 程文龙课题组^[91]利用冷冻干 燥法制备了铜纳米线 (CuNW)-PVA 气凝胶, 其 中, PVA 用来增加复合物的机械强度和弹性, 将 CuNW-PVA 气凝胶嵌入到 PDMS后, 所能达到的 最大拉伸应变为 60%, 在此应变下循环 1000 次, 电阻增加 19.5%(图 15(b) 和图 15(c)).

4.2 导电水凝胶

水凝胶中的聚合物网络使其呈固体状,而水相则使载体快速扩散,起到传输离子的作用.导电水凝胶具有高可拉伸性,超高的透明度以及良好的生物相容性等优点,加之制备过程简单,已经吸引了众多研究者的目光,被广泛应用于生物传感器、驱动器以及柔性电子器件等^[92-95].

Yang 和 Yuan^[92]利用琼脂 (Agar) 和聚丙烯 酰胺 (PAM) 在紫外灯的照射下制备了透明的可拉 伸的双网络水凝胶 (图 16(a)), 锂离子 (Li⁺) 作为

导电离子,得到的双网络离子型水凝胶具有显著的 拉伸性 (1600%), 超高的拉伸/压缩强度 (0.22 MPa/ 3.5 MPa) 以及良好的韧性 (2.2 MJ/m³). 另外, 它 还表现出了很高的拉伸灵敏度,在拉伸应变为 1100%时,影响因子为1.8(图 16(b)),可以用作可 穿戴传感器. Deng 等^[93] 合成了纳米粘土-多壁碳 纳米管-N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM/L/CNT) 导 电纳米复合物水凝胶,显示出良好的导电性(表面 电导率为 0.17 S/m), 快速的自我修复和黏合性能, 以及超强的柔性和可拉伸性(1000%),另外,它还 对近红外光表现出了超高的灵敏度 (红外光照射, 电阻变化 2%—4%). 图 16(c) 描述了 PNIPAM/ L/CNT 复合物水凝胶作为智能应变传感器的应 用,随着手指、脉搏跳动,其电阻发生相应的变化, 而且具有良好的重复性. Wu 等^[87]利用聚乙烯醇 和羟丙基纤维素纤维 (HAP) 制备了 PVA-HAP 复 合凝胶,将其浸泡到氯化钠溶液中生成的导电离子 凝胶具有优异的机电性能, 拉伸性达到 985%, 导 电率达到 3.4 S/m. 除了水凝胶之外, 有机凝胶也 可用于制备弹性导体^[96,97]. Kayser 和 Lipomi^[96]



图 15 (a) CNT-rGO-CNF 气凝胶的制备过程示意图^[90]; (b) CuNW-PVA 气凝胶在第一次和第二次拉伸-释放 60% 应变过程中的电阻变化; (c) CuNW-PVA 气凝胶在拉伸应变 60% 下循环 1000 次的电阻变化, 插图为拉伸至 60% 应变 5 次、100 次、1000 次的电阻变化^[91]

Fig. 15. (a) Schematic illustration of the fabrication of the CNT/rGO/CNF (carbon nanotubes-reduced grapheme oxide-cellulose fibers) aerogel^[90]; (b) variation of the resistance of the copper nanowires-polyvinyl alcohol (CuNW-PVA) as a function of tensile strain up to 60% in the first two stretch-release cycles; (c) variation of the resistance of the CuNW-PVA as a function of stretching cycles at a strain of 60%. The inset showed the resistance changes for the 5th, 100th, and 1000th stretching cycles, respectively^[91].



图 16 (a) Agar-PAM 双网络水凝胶呈花瓣状、打结及拉伸状态下的光学照片; (b) Agar-PAM 双网络水凝胶作为传感器在拉伸-释放过程中的电阻和影响因子变化^[92]; (c) 在人体模型上自粘水凝胶后, 通过 LED 灯演示人体模型上的水凝胶传感器; (d) PNIPAM/L/CNT 水凝胶作为应变传感器的应用, 在不同部位电阻呈现可重复的规律性变化^[93]

Fig. 16. (a) Photograph of transparent flower-shaped, knotting and stretching Agar-PAM (polyacrylamide) hydrogel; (b) resistance change and gauge factor variations of the Agar-PAM hydrogel as sensors on applied tension^[92]; (c) demonstration of hydrogels as sensor on a wooden mannequin and pressure-dependent conductivity by LED bulb after the hydrogels self-adhered on a wooden mannequin model; (d) the application of (poly-N-isopropylacrylamide) PNIPAM/L/CNT hydrogel as a strain sensor, showing repeatable regular resistance changes in different parts^[93].

利用乙二醇作为有机溶剂, PEDOT:PSS 作为导电 成分,制备了导电有机凝胶,当 PEDOT:PSS 含量 为 9.06% 时,凝胶的电阻为 133 Ω/cm,拉伸至 50% 的应变,电阻变化小于 10%,用作柔性发光二 极管中的电气互联.

4.3 基于三维多孔弹性体制备的弹性导体

相对于薄膜状的材料来说, 3D 多孔的材料能 够在拉伸过程中通过孔的变形承担更多的应变以 提高拉伸性.因此,将 3D 多孔的弹性体与导电材 料复合成为制备可拉伸导体的一种有效方法,目 前,已经在这方面做了很多工作.

Park 等^[12]团队利用大型相位掩膜和近距离 纳米图案设计了 3D 几何结构,并以此为模板制备 了 3D 多孔的 PDMS 骨架,这样的三维网形结构 使得拉伸性和断裂应变与薄膜状的 PDMS 相比分 别提高了 62% 和 225%;与液态金属结合后形成的 导体在拉伸应变大于 200% 时,仍能保持超高的电 导率 (约 2410000 S/m). 另外, 3D 多孔的弹性基 质骨架也可以通过泡沫镍和 3D 打印技术来实现. 例如, Chen 等^[13]利用泡沫镍作为模板制备了 CNT/rGO-PDMS 的 3D 可拉伸导体 (图 17(a)), 该导体在较低含量的纳米填料下拥有较高的电导 率 (27 S/m, 2 wt.% CNTs/graphene),在拉伸应变 小于 50% 的范围内,电导率变化小于 20%(图 17(b)). 然而,由于泡沫镍的蚀刻会造成多孔 PDMS 基底 的损坏,所以在一定程度上限制了导体变形的程 度.为此, Duan 等^[98]又利用 3D 打印技术制备了 错层和对齐的 CNT/rGO-PDMS 导体,拉伸性增 加至 100%,电导率变化约为 20%,图 17(c) 描述 了 CNT/rGO-PDMS 导体作为可拉伸的电气互联 的应用.虽然这种以 3D 多孔材料作为弹性基质制 备可拉伸导体取得了显著的进步,但是由于制备过 程较为复杂,且成本太高,因此并不适合大规模制备.

商业化的聚氨酯海绵因具有连续的大孔结构 和一定的拉伸性,且价格又比较便宜,被广泛地用 作三维多孔弹性基底^[99–102].Ge等^[101]通过浸泡法 制备了三维多孔互联的双网络 PUS-AgNW-PDMS



图 17 (a) 制备 CNT/rGO-PDMS 复合物的示意图; (b) CNT/rGO-PDMS 复合物在拉伸过程中的电导率变化, 插图为 2 wt.% CNT/rGO 的复合物在不同拉伸应变下对应的电导率^[13]; (c) CNT/rGO-PDMS 导体作为电气互联连接 LED 灯, 在拉伸弯曲过程 中 LED 灯亮度不变^[8]

Fig. 17. (a) Schematic illustration of the CNT/rGO-PDMS preparation; (b) conductivity of the composite as a function of tensile strain, inset curve shows the electrical conductivity of the CNT/rGO-PDMS with 2 wt.% graphene/CNT loading under stretching ^[13]; (c) the brightness of LED lamps depending on the strains and bends^[98].

导电复合物 (图 18(a)),在 100% 的拉伸应变下电 阻变化约为 160%; Yu 等^[102]将不同的金属沉积到 化学修饰的聚氨酯海绵上, PDMS 封装后,拉伸至 40% 电阻增加 2 倍.这种 3D 导电网络制备过程较 为简单,可以规模化制备,但是由于生成的导体缺 乏合理的内部结构设计,导致在形变过程中电阻变 化较大,一定程度上限制了在柔性电子中的应用. He 等^[103]通过单壁碳纳米管在预拉伸的聚丙烯酸 泡沫 (PP)上自组装形成连续的导电层,随后释放 预应变,得到了褶皱的三维导电网络.拉伸过程中, 由于褶皱的展开和泡孔的变形,导电层保持连续, 从而稳定了电阻 (图 18(b)),在 70% 的拉伸应变 下,电阻仅增加 2.0%,相比以往的 3D 弹性导体, 性能得到了很大的提高 (图 18(c)).

总的来说, 三维弹性导体在制备方法和机电性 能方面都得到了很大的提升, 且具有整体均一的结 构, 在柔性电子方面的应用较为广泛. 但是, 它仍 然具有一些局限性, 比如分辨率低以及在可拉伸电 子设备中的集成较为困难等, 因此, 用一种简单低 成本可规模化的方法制备出结构均一、高电导率、 大形变、性能稳定的弹性导体仍是一个挑战.

5 可穿戴的电子设备

弹性导体的发展促进了柔性电子设备的出现, 比如可拉伸的电气互联、智能传感器、柔性二极 管、可拉伸的晶体管以及加热器、电容器等.本节 将总结这方面的进步.

5.1 可拉伸的有机发光二极管 (OLED)

OLED 在电刺激下可以产生不同颜色的光,在 数字显示器和移动设备中应用广泛.典型的 OLED 主要由阳极、中间有机复合电致发光层和 阴极组成.阳极和阴极在电压的驱动下分别向有源 层注入空穴和电子,空穴和电子复合后释放能量, 激发发射层产生光.弹性导体作为电气互联连接刚 性的电子器件,被广泛地应用于可拉伸的发光二极 管中.与传统的刚性 LED 不同,可拉伸 OLED 的 每个元件都可以发生变形,即在拉伸、弯曲、折叠 状态下 OLED 都能正常工作.这种性质使得 OLED 可以集成到任意的、甚至动态的表面上,并且可以 承受大的变形,极大地扩展了其应用范围.



图 18 (a) PUS-AgNW-PDMS 双网络制备过程示意图^[101]; (b) 褶皱的 SWNT/PP 泡沫在拉伸过程中的 SEM 截面图; (c) 不同预 应变的 SWNT/PP 泡沫在拉伸过程中的电阻变化^[25]

Fig. 18. (a) Fabrication procedure for PUS-AgNW-PDMS stretchable conductors^[101]; (b) SEM images for cross-sections of 35% biaxial pre-strain SWNT/PP (polypropylene foam) at applied strains; (c) resistance change as a function of applied strain for SWNT/PP with different biaxial fabrication strains^[25].

Liang 等^[25] 基于氧化石墨烯固定的纳米银线 网络制备了可拉伸的 OLED. 如图 19(a) 所示, 在 GO-AgNW/PUA(聚氨酯丙烯酸酯) 基底上旋涂一 层 PEDOT:PSS 层作为阳极,来注入和传输空穴; 在另一面,聚乙烯亚胺 (PEI)/GO-AgNW/PUA 作为阴极, PEI 作为电子传输层. 图 19(b) 揭示了 OLED 在拉伸至 130% 的应变下, 亮度保持不变, 并且在 40% 的应变下循环 100 次, 亮度仍然稳定. Woo 等^[27]同样利用石墨烯和 AgNW 制备了透明 的、高电导率的柔性 Graphene-AgNW 电极,并将 其与刚性的 OLED 一起整合到软眼镜片上,得到 了一种透视型隐形眼镜装置. Graphene-AgNW 混 合电极透明和可拉伸的性质在刚性 OLED 与柔 性、可变形的接触透镜基板之间提供了良好的电界 面. 将此隐形眼镜戴在活兔眼上5h, 没有观察到 活兔的任何异常行为;将隐形眼镜取下来之后,通电, 发现隐形眼镜上的 OLED 仍在发光. Larson 等^[104] 提出了一种电致发光材料,能够在主动发光的同时 进行大的单轴拉伸和表面积变化.透明水凝胶 (聚 丙烯酰胺-氯化锂)(PAM-LiCl)电极层将硫化锌 (ZnS) 掺杂磷的介电弹性体层夹在中间, 形成薄橡 胶片 (图 19(c)), 在变形时改变照度和电容. 这种 新颖的装置可在接近 500% 的拉伸应变下发光 (图 19(d)), 满足可穿戴设备的变形要求.

5.2 可拉伸的场效应晶体管

FET 是数字逻辑系统中的关键组件,用于控制电子设备的开/关状态.典型的FET 由六部分组成:基底,基底上的源极和漏极,连接源极和漏极的半导体层,以及被介电层隔开的半导体层顶部的栅极.漏电极和源电极之间的电流由施加到栅电极的电压控制.栅电极和源电极之间的强电场吸引或排斥源电极和漏电极之间的电荷载流子,从而引起器件的高电流(导通状态)或低电流(截止状态).基于金属氧化物半导体的FET 虽然表现出高的电荷载流子迁移率、高的开/关电流比(ION/OFF)、高的跨导和低的工作电压,但是这种FET 是刚性的,不能满足用于弯曲表面和可穿戴电子设备的变形要求.

通过将刚性的功能材料与波浪形导线相连或 者使用本征可拉伸的材料和组件制备柔性晶体管, 已经取得了很大的进展. Liang 等^[105]使用将丝网 印刷的 AgNW 电极用作源极/漏极, SWNT 作为 渠道材料, 聚氨酯-聚环氧乙烷共聚物作为介电层, AgNW/PUA 复合物作为栅极 (图 20(a)). 这种二 极管具有 91.7% 的产率, (33.8 ± 3.7) cm²·V⁻¹·s⁻¹ 的平均迁移率,将其缠绕在在 5 mm 直径的玻璃管 上 1000 次, 电学性能没有任何损失. 图 20(b) 展示 了 10 × 6 阵列的晶体管的实物照片. Xu 等^[106]将



图 19 (a) 基于 GO-AgNW/PUA 制备的可拉伸 OLED 的结构示意图; (b) OLED 在不同拉伸应变下的光学照片^[25]; (c) 基于 PAM-LiCl 和 ZnS 制备的 OLED 的结构示意图; (d) OLED 在不同拉伸应变下的光学照片^[104]

Fig. 19. (a) Schematic drawing of a fully stretchable OLED using GO-AgNW/PUA composite electrode; (b) optical photographs of an OLED stretched to specified strains^[25]; (c) schematic drawing of OLED using PAM-LiCl-ZnS composite electrode; (d) optical photographs of an OLED stretched to specified strains^[104].

聚芴包裹的半导体单壁碳纳米管薄膜作为沟道,柔 性离子凝胶作为电介质,以及褶皱的金属膜作为电 极制备了柔性晶体管,实现了大于10⁴的出色开/ 关比,10 cm²·V⁻¹·s⁻¹的场效应迁移率和小于 2 V的低工作电压,图 20(c)展示了晶体管具有良 好的柔性,随织物一起拉伸至30%的应变,性能保 持不变.这种柔性可拉伸的晶体管可以应用于可拉 伸显示器、电子皮肤以及保型设备等.

5.3 柔性电容器

作为最重要的储能设备之一,由双电层结构组 成的超级电容器比由两个电极之间的电解间隙构 成的传统电容器表现出更高的电容.可拉伸电容器 可以用于三维不规则表面,与光电器件集成可以促 进自供电柔性显示器和自供电柔性光电器件的制 备.制备柔性电容器的主要方法就是使用弹性导体 作为两层电极,可拉伸介电层作为中间层.目前为 止,关于柔性电容器的工作已经报道了很多.

Chen 等^[68] 将褶皱的石墨烯嵌入到 PDMS 基 质中作为电极层,聚合物电解质 (PVA 和 H₃PO₄ 的混合物) 作为介电层,制备了透明的可拉伸的全 固态超级电容器,测得的比表面电容和质量比电容 分别为 5.8 μF/cm² 和 7.6 F/g, 在 40% 的拉伸应 变下循环 100 次电容没有发生变化. Lee 等^[107] 报道了基于银-金 (Ag-Au) 核壳纳米线渗滤网络电 极制备的透明可拉伸的超级电容器, 在 60% 的拉 伸应变下仍保持良好的光学透过性和稳定的充放 电性能 (图 21(a)). 后来, 为了将金属纳米线的机械 柔性与导电聚合物的高电导率相结合, Moon 等^[108] 制备了聚吡咯涂覆的银-金核壳纳米纤维网络 (Ag-Au-PPy)(图 21(b)), 在 30% 的拉伸应变下循环 1000 次电阻增加 3 倍, 用作电容器时, 拉伸 50% 仍能保持稳定的性能 (图 21(c)).

5.4 柔性传感器

常用的柔性应变传感器主要以电阻型和电容 型为主,电容型柔性应变传感器通常是将弹性体夹 在两个柔性电极之间,由于弹性体在形变下体积保 持恒定,在拉伸下电容的两个极板之间的距离减 小,电极的表面积增加,电容随应变的变化呈优异 的线性关系. Changsoon 等^[109]采用具有螺旋结构 的碳纳米管弹性电容纤维,获得了 200% 应变下电 容的线性变化,应变系数达到 0.35(电容变化率/应



图 20 (a) 基于丝网印刷的 AgNW 源/漏电极的全印刷 FET 的配置示意图; (b) 柔性 10 × 6 FET 阵列的光学照片^[105]; (c) 附着在 织物上的 FET 拉伸 30% 的光学照片^[106]

Fig. 20. (a) Schematic illustration of the configuration of a fully printed FET based on screen-printed AgNW source/drain electrodes; (b) optical image of a fully printed stretchable 10×6 FET array^[105]; (c) FET adhered to a textile and stretched to $30\%^{[106]}$.



图 21 (a) 基于 Ag-Au 核壳结构制备的超级电容器在循环拉伸过程中的相对电容变化^[107]; (b) Ag/Au/PPy 核壳纳米网络薄膜 的制备过程示意图; (c) 基于 Ag/Au/PPy 核壳结构制备的超级电容器在不同拉伸应变下的 CV 曲线, 扫描速率为 50 mV/s. 插图 为电容器在拉伸状态下的示意图^[108]

Fig. 21. (a) The relative capacitance change of the Ag-Au core-shell NW-based supercapacitor during the repeated stretching cycles^[107]; (b) fabrication step of Ag/Au/PPy core-shell NW network mesh film; (c) CV curves of the supercapacitor based on Ag/Au/PPy coreshell NW mesh at a scan rate of 50 mV/s at indicated strain rates. Insets are schematic illustration of transparent and stretchable supercapacitor on strain condition^[108].



图 22 (a) 加捻的矩形夹芯纤维的示意图,该纤维包括一个 Ecoflex 橡胶芯和两个对称的、褶皱的 CNT 电极; (b) 纤维厚度方向 的电容和分数变化与拉伸应变的关系,插图为纤维侧视图的照片^{[109}; (c) 裂纹传感器的示意图^[115]; (d) 基于褶皱的碳纳米管制备 的传感器对手臂运动的响应^[112]

Fig. 22. (a) Schematic illustration of a twist-inserted rectangular sandwich fiber, which comprises an Ecoflex rubber core and two symmetric, buckled CNT electrodes; (b) capacitance and fractional change in fiber thickness versus tensile strain. Inset: photograph showing a side view of the sandwich fiber^[109]; (c) Illustration of the crack-based sensor^[115]; (d) response of the sensor to motions of arm muscle with different gestures^[112].

变率)(图 22(a) 和图 22(b)). Hou 等^[110]使用银纳 米线/蚕丝纤维复合网络作为透明电极,实现了 60%应变下电容的线性变化,应变系数为 0.387. Wan 等^[111]采用植物叶片的微纳结构作为电极,制 备了非常灵敏的压力型电容型应变传感器,并用作 电子皮肤. 尽管电容型柔性应变传感器具有较好的 线性,但是容易受到外界干扰而不稳定,并伴随有 寄生电容. 与之相比,电阻型柔性应变传感器受外 界影响小,且制作工艺和测量方法相对简单,因此 受到广泛的关注和应用.

电阻型应变传感器通常是将导电纳米材料分散到弹性体中或涂在弹性体表面,在拉伸下导电纳 米材料之间的接触减少,电阻增加,因此可以通过 测量电阻,获得形变信息.Li等^[112]在大形变的热 塑性弹性体表面包覆褶皱结构的碳纳米管浆料制 成褶皱结构,实现的最大形变为1100%,其间最大 应变系数达到34.2(图22(d)).Liu等^[113]采用大形 变的聚氨酯弹性体,调整导电填料(石墨烯)的含 量至逾渗值附近, Li 等^[114]采用混合的导电填料 (碳纳米管和炭黑, 或单壁/多壁碳纳米管的混合 物), 在较大的拉伸应变 (300%)下获得了较高的应 变系数 (最大达到 13.1).为了提高灵敏度, 科学家 们尝试着在导电层中引入裂纹. Kang 等^[115]利用 仿蜘蛛神经的裂纹原理 (图 20(c)), 采用金属电极 的接触与断开实现了在 2% 应变下应变系数超过 2000. Li 等^[116]采用带有裂纹的石墨烯网格包埋在 硅橡胶中, 实现了应变 10% 以内最大应变系数达 到 10⁶. 张新星课题组^[117]利用带有微裂纹的炭黑/ 聚氨酯海绵, 实现了 91 Pa—161 kPa 宽的检测范 围以及快速的响应时间 (小于 20 ms).

5.5 可拉伸的加热装置

加热器通常由一层导电薄膜组成,在薄膜两端 施加直流电压,其温度由于生成焦耳热而升高.加 热器应用广泛,可以用于微通道芯片、传感器或显 示器的加热,工业过程中保持温度恒定等.可拉伸



图 23 (a) 基于 AgNW-PDMS 渗透网络复合物制备的透明可拉伸加热器的示意图; (b) 施加不同电压, AgNW-PDMS 在 0—30% 应变下的温度变化, 插图为在不同拉伸应变下的红外图^[22]

Fig. 23. (a) Schematic illustration of the stretchable and transparent heater composed of Ag NW-PDMS composites; (b) transient temperature evolution of heater under stepwise application of 0-30% strain at a constant voltage. Insets are temperature field at each strain^[22].

的透明加热器可用于物体的不规则表面,不影响外 观或透光率;也可以集成到可穿戴设备中用于供 暖. Hong 等^[22] 将 AgNW 嵌入到 PDMS 基底中制 备了可穿戴的透明加热器 (图 23(a)), 将 AgNW-PDMS 导体拉伸至 30%, 施加 5 V 电压, 温度仍能 达到 55 °C (图 23(b)); 贴在手腕上, 运动过程中, 加热器的温度保持恒定. Kang 等^[118] 通过引入银 网格 (Ag-grid) 和石墨烯的混合结构制备了柔性加 热器, 施加 4 V 电压, Ag-grid/graphene 薄膜温度 在 30 s 内从 30 °C 迅速升到 145 °C, 优于报道过 的其他类型的加热器. Huang 等^[119] 使用丝素蛋白 和聚氨酯合成了坚固耐热的丝素蛋白复合膜 (SFCM),在SFCM的两侧构建了AgNFs和PtNFs 网络,分别用作加热器和温度传感器,当作为加热 器使用时,在4.5 V的电压下温度达到105°C,拉 伸至 75% 的应变, 加热器温度变化小于 10%. An 等[120] 将铜锆纳米槽网络结构嵌入到弹性基底 中制备了透明的可拉伸的加热器, 展现了非常宽的 温度范围 (约 180°C) 和大的拉伸应变 (70%), 连 接到人体上,与无线温度控制装置集成,用于可穿 戴电子设备和热疗.

6 结论与展望

本文主要总结了近几年在柔性电子制备及应 用方面的进步.弹性导体在提升拉伸性、电导率以 及稳定性方面已经取得了巨大的成功.将导电材料 均匀分散到弹性体中,是一种制备弹性导体简单有 效的方法,可以同时实现拉伸性和导电性.但是由 于缺乏内部合理的结构设计,在拉伸过程中,导电路径容易断开,造成电阻急剧增加,限制了在柔性电子中的应用.为了实现形变下电阻的稳定,可拉伸的结构被引入到弹性导体的制备中.

将褶皱的、网型的导电层附着在弹性基底表 面,利用褶皱、网络结构在拉伸过程中的变形保护 导电层连续不受破坏,从而稳定电阻.虽然这种方 法可以实现大形变下电学性能的稳定,但是这种结 构通常是由一层很薄的导电层附着在较厚的弹性 基底上形成的,因而整体电导率低且结构不均匀, 不能应用在一些需要整体结构的应用中.3D的可 拉伸导体由于具有很好的拉伸性和结构整体性,成 为制备弹性导体的又一选择.利用 3D 多孔弹性基 底制备的导体整体结构均匀,拉伸性大,但是电阻 在拉伸过程中变化较大,在柔性电极、电气互联方 面的应用受到限制.因此,制备结构均一、高电导 率、大形变和电阻稳定的弹性导体仍是一个挑战.

将褶皱等可拉伸的结构引入到 3D 的导电网络中,是制备高性能弹性导体的一个很好地策略. 充分利用了褶皱结构在拉伸过程中的连续性和 3D 导电网络的结构整体性、高导电率的特点,解 决了上述问题.但是由于制备过程较为复杂,不适 合大规模制备.总之,用一种简单低成本的方法制 备出具有优异性能的弹性导体仍然是一个急需解 决的问题.

柔性电子器件与刚性电子器件相比具有非常 好的机械性能,可以适应各种不规则表面,应用较 广.可拉伸二极管、场效应晶体管、智能传感器、加 热器等的应用极大地改善了人们的生活与生产方 式,受到了人们的热烈欢迎.将不同功能的电子器件进行集成,制备出多功能的可穿戴电子器件是未来的一个发展趋势.目前制备柔性电子器件存在的主要问题是制备过程复杂、成本高,如何用一种简单且低成本的方式制备柔性电子器件成为一个努力的方向.

参考文献

- [1] Bao Z, Chen X 2016 Adv. Mater. 28 4177
- [2] Tok J B H, Bao Z 2012 Sci. China Chem. 55 718
- [3] Yan C, Lee P S 2014 *Small* **10** 3443
- [4] Mannsfeld S C, Tee B C, Stoltenberg R M, Chen C V, Barman S, Muir B V, Sokolov A N, Reese C, Bao Z 2010 Nat. Mater. 9 859
- [5] Ramuz M, Tee B C, Tok J B, Bao Z 2012 Adv. Mater 24 3223
- [6] Ma R, Chou S Y, Xie Y, Pei Q 2019 Chem. Soc. Rev. 48 1741
- [7] Trung T Q, Lee N E 2017 Adv. Mater. 29 1603167
- [8] Chen Z H, Fang R, Li W, Guan J 2019 Adv. Mater. 31 e1900756
- [9] Yao S, Zhu Y 2015 Adv. Mater. 27 1480
- [10] Gao H L, Xu L, Long F, Pan Z, Du Y X, Lu Y, Ge J, Yu S H 2014 Angew. Chem. Int. Ed. 53 4561
- [11] Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng H M 2011 Nat. Mater. 10 424
- [12] Park J, Wang S, Li M, Ahn C, Hyun J K, Kim D S, Kim D K, Rogers J A, Huang Y, Jeon S 2012 Nat. Commun. 3 916
- [13] Chen M, Zhang L, Duan S, Jing S, Jiang H, Li C 2014 Adv. Funct. Mater. 24 7548
- [14] Kim D H, Yu K C, Kim Y, Kim J W 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 15214
- [15] Hu W, Wang R, Lu Y, Pei Q 2014 J. Mater. Chem. C 2 1298
- [16] Huang Y Y, Terentjev E M 2012 Polymers 4 275
- [17] Kim T A, Kim H S, Lee S S, Park M 2012 Carbon 50 444
- [18] Chun K Y, Oh Y, Rho J, Ahn J H, Kim Y J, Choi H R, Baik S 2010 Nat. Nanotechnol. 5 853
- [19] Sekitani T, Nakajima H, Maeda H, Fukushima T, Aida T, Hata K, Someya T 2009 Nat. Mater. 8 494
- [20] Sekitani T, Noguchi Y, Hata K, Fukushima T, Aida T, Someya T 2008 Science 321 1468
- [21] Huang Y Y, Terentjev E M 2010 Adv. Funct. Mater. 20 4062
- [22] Hong S, Lee H, Lee J, Kwon J, Han S, Suh Y D, Cho H, Shin J, Yeo J, Ko S H 2015 Adv. Mater. 27 4744
- [23] Jiang S, Zhang H, Song S, Ma Y, Li J, Lee G H, Han Q, Liu J 2015 $A\,CS$ Nano910252
- [24] Garnett E C, Cai W, Cha J J, Mahmood F, Connor S T, Greyson Christoforo M, Cui Y, McGehee M D, Brongersma M L 2012 Nat. Mater. 11 241
- [25] Liang J, Li L, Tong K, Ren Z, Hu W, Niu X C, Pei Q 2014 ACS Nano 8 1590
- [26] Lee M S, Lee K, Kim S Y, Lee H, Park J, Choi K H, Kim H K, Kim D G, Lee D Y, Nam S, Park J U 2013 Nano Lett. 13 2814
- [27] Woo J Y, Kim K K, Lee J, Kim J T, Han C S 2014 Nanotechnology 25 285203

- [28] Hecht D S, Hu L, Irvin G 2011 Adv. Mater. 23 1482
- [29] Sun Y, Gates B, Mayers B, Xia Y 2002 Nano Lett. 2 165
- [30] Hu L, Kim H S, Lee J Y, Peumans P, Cui Y 2010 ACS Nano 4 2955
- [31] De S, Higgins T M, Lyons P E, Doherty E M, Nirmalraj P N, Blau W J, Boland J J, Coleman J N 2009 ACS Nano 3 1767
- [32] Yang Y, Ding S, Araki T, Jiu J, Sugahara T, Wang J, Vanfleteren J, Sekitani T, Suganuma K 2016 Nano Res. 9 401
- [33] Yu Z, Zhang Q, Li L, Chen Q, Niu X, Liu J, Pei Q 2011 Adv. Mater. 23 664
- [34] Yun S, Niu X, Yu Z, Hu W, Brochu P, Pei Q 2012 Adv. Mater. 24 1321
- [35] Han S, Hong S, Ham J, Yeo J, Lee J, Kang B, Lee P, Kwon J, Lee S S, Yang M Y, Ko S H 2014 Adv. Mater. 26 5808
- [36] Matsuhisa N, Inoue D, Zalar P, Jin H, Matsuba Y, Itoh A, Yokota T, Hashizume D, Someya T 2017 Nat. Mater. 16 834
- [37] Li Z, Le T, Wu Z, Yao Y, Li L, Tentzeris M, Moon K S, Wong C P 2015 Adv. Funct. Mater. 25 464
- [38] Guo W, Zheng P, Huang X, Zhuo H, Wu Y, Yin Z, Li Z, Wu H 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 8567
- [39] Tang M, Zheng P, Wang K, Qin Y, Jiang Y, Cheng Y, Li Z, Wu L 2019 J. Mater. Chem. A 7 27278
- [40] Moon G D, Lim G H, Song J H, Shin M, Yu T, Lim B, Jeong U 2013 Adv. Mater. 25 2707
- [41] Shin M, Song J H, Lim G H, Lim B, Park J J, Jeong U 2014 Adv. Mater. 26 3706
- [42] Yue Y, Liu N, Liu W, Li M, Ma Y, Luo C, Wang S, Rao J, Hu X, Su J, Zhang Z, Huang Q, Gao Y 2018 Nano Energy 50 79
- [43] Shang T, Lin Z, Qi C, Liu X, Li P, Tao Y, Wu Z, Li D, Simon P, Yang Q H 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1903960
- [44] Bartlett M D, Kazem N, Powell-Palm M J, Huang X, Sun W, Malen J A, Majidi C 2017 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 114 2143
- [45] Kazem N, Bartlett M D, Majidi C 2018 Adv. Mater. 30 e1706594
- [46] Markvicka E J, Bartlett M D, Huang X, Majidi C 2018 Nat. Mater. 17 618
- [47] Yun G, Tang S Y, Sun S, Yuan D, Zhao Q, Deng L, Yan S, Du H, Dickey M D, Li W 2019 Nat. Commun. 10 1300
- [48] Pang S, Hernandez Y, Feng X, Mullen K 2011 Adv. Mater.
 23 2779
- [49] Zeng Z, Huang X, Yin Z, Li H, Chen Y, Li H, Zhang Q, Ma J, Boey F, Zhang H 2012 Adv. Mater. 24 4138
- [50] Cao X, Zeng Z, Shi W, Yep P, Yan Q, Zhang H 2013 Small 9 1703
- [51] Qi X, Tan C, Wei J, Zhang H 2013 Nanoscale 5 1440
- [52] Won S, Hwangbo Y, Lee S K, Kim K S, Kim K S, Lee S M, Lee H J, Ahn J H, Kim J H, Lee S B 2014 Nanoscale 6 6057
- [53] Mu J, Wang G, Yan H, Li H, Wang X, Gao E, Hou C, Pham A T C, Wu L, Zhang Q, Li Y, Xu Z, Guo Y, Reichmanis E, Wang H, Zhu M 2018 Nat. Commun. 9 590
- [54] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A 2016 Science 297 787
- [55] Li H J, Lu W G, Li J J, Bai X D, Gu C Z 2005 Phys. Rev. Lett. 95 086601
- [56] Cai L, Li J, Luan P, Dong H, Zhao D, Zhang Q, Zhang X, Tu M, Zeng Q, Zhou W, Xie S 2012 Adv. Funct. Mater. 22 5238
- [57] Lee P, Ham J, Lee J, Hong S, Han S, Suh Y D, Lee S E, Yeo J, Lee S S, Lee D, Ko S H 2014 Adv. Funct. Mater. 24

5671

- [58] Zhang Y, Sheehan C J, Zhai J, Zou G, Luo H, Xiong J, Zhu Y T, Jia Q X 2010 Adv. Mater. 22 3027
- [59] Liu K, Sun Y, Liu P, Lin X, Fan S, Jiang K 2011 Adv. Funct. Mater. 21 2721
- [60] Kim S Y, Park S, Park H W, Park D H, Jeong Y, Kim D H 2015 Adv. Mater. 27 4178
- [61] Xu F, Wang X, Zhu Y, Zhu Y 2012 Adv. Funct. Mater. 22 1279
- [62] Tahk D, Lee H H, Khang D Y 2009 Macromolecules 42 7079
- [63] Hau S K, Yip H L, Zou J, Jen A K Y 2009 Org. Electron. 10 1401
- [64] Marchiori B, Delattre R, Hannah S, Blayac S, Ramuz M 2018 Sci. Rep. 8 8477
- [65] Crispin X, Jakobsson F L E, Crispin A, Grim P C M, Andersson P, Volodin A, Haesendonck C, Auweraer M V, Salaneck W R, Berggren M 2006 *Chem. Mater.* 18 4354
- [66] Kim S, Lee S J, Cho S, Shin S, Jeong U, Myoung J M 2017 *Chem. Commun.* 53 8292
- [67] Wang Y, Zhu C, Pfattner R, Yan H, Jin L, Chen S, Molina-Lopez F, Lissel F, Liu J, Rabiah N I, Chen Z, Chung J W, Linder C, Toney M F, Murmann B, Bao Z 2017 Sci. Adv. 3 e1602076
- [68] Chen T, Xue Y, Roy A K, Dai L 2014 ACS Nano 8 1039
- [69] Suh Y D, Kwon J, Lee J, Lee H, Jeong S, Kim D, Cho H, Yeo J, Ko S H 2016 Adv. Electron. Mater. 2 1600277
- [70] Liu Z, Fang S, Moura F A, Ding J, Jiang N, Di J, Zhang M, Lepró X, Galvão D, Haines C, Yuan N, Yin S, Lee D W, Wang R, Wang H, Lv W, Dong C, Zhang R, Chen M, Yin Q, Chong Y, Zhang R, Wang X, Lima M D, OvalleRobles R, Qian D, Lu H, Baughman R H 2015 *Science* **349** 400
- [71] Mu J, Hou C, Wang G, Wang X, Zhang Q, Li Y, Wang H, Zhu M 2016 Adv. Mater. 28 9491
- [72] Yan C, Wang J, Lee P S 2015 ACS Nano 9 2130
- [73] Zhang Y, Wang S, Li X, Fan J A, Xu S, Song Y M, Choi K J, Yeo W H, Lee W, Nazaar S N, Lu B, Yin L, Hwang K C, Rogers J A, Huang Y 2014 Adv. Funct. Mater. 24 2028
- [74] Jang S, Kim C, Park J J, Jin M L, Kim S J, Park O O, Kim T S, Jung H T 2018 *Small* 14 1702818
- [75] Wang H, Liu Z, Ding J, Lepro X, Fang S, Jiang N, Yuan N, Wang R, Yin Q, Lv W, Liu Z, Zhang M, Ovalle-Robles R, Inoue K, Yin S, Baughman R H 2016 Adv. Mater. 28 4998
- [76] Seol Y G, Trung T Q, Yoon O J, Sohn I Y, Lee N E 2012 J. Mater. Chem. 22 23759
- [77] Zhu Y, Xu F 2012 Adv. Mater. 24 1073
- [78] Pyo J B, Kim B S, Park H, Kim T A, Koo C M, Lee J, Son J G, Lee S S, Park J H 2015 Nanoscale 7 16434
- [79] Jin Y, Hwang S, Ha H, Park H, Kang S W, Hyun S, Jeon S, Jeong S H 2016 Adv. Electron. Mater. 2 1500302
- [80] Rojas J P, Arevalo A, Foulds I G, Hussain M M 2014 Appl. Phys. Lett. 105 154101
- [81] Zhang Z, Deng J, Li X, Yang Z, He S, Chen X, Guan G, Ren J, Peng H 2015 Adv. Mater. 27 356
- [82] Yu Y, Zhang Y, Li K, Yan C, Zheng Z $2015\ Small$ 11 3444
- [83] Jang H Y, Lee S K, Cho S H, Ahn J H, Park S 2013 Chem. Mater. 25 3535
- [84] Hong S, Yeo J, Kim G, Kim D, Lee H, Kwon J, Lee H, Lee P, Ko S H 2013 ACS Nano 7 5024
- [85] Xu Z, Li W, Huang J, Liu Q, Guo X, Guo W, Liu X 2018 J. Mater. Chem. A 6 19584
- [86] Wang X, Zhang Y, Zhang X, Huo Z, Li X, Que M, Peng Z, Wang H, Pan C 2018 Adv. Mater. **30** e1706738
- [87] Wu H, Kong D, Ruan Z, Hsu P C, Wang S, Yu Z, Carney T

J, Hu L, Fan S, Cui Y 2013 Nat. Nanotechnol. 8 421

- [88] Kim K H, Vural M, Islam M F 2011 Adv. Mater. 23 2865
- [89] Liao M, Wan P, Wen J, Gong M, Wu X, Wang Y, Shi R, Zhang L 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1703852
- [90] Peng X, Wu K, Hu Y, Zhuo H, Chen Z, Jing S, Liu Q, Liu C, Zhong L 2018 J. Mater. Chem. A 6 23550
- [91] Tang Y, Gong S, Chen Y, Yap L W, Cheng W 2014 ACS Nano 8 5707
- [92] Yang B, Yuan W 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 16765
- [93] Deng Z, Hu T, Lei Q, He J, Ma P X, Guo B 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 6796
- [94] Odent J, Wallin T J, Pan W, Kruemplestaedter K, Shepherd R F, Giannelis E P 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1701807
- [95] Zhou Y, Wan C, Yang Y, Yang H, Wang S, Dai Z, Ji K, Jiang H, Chen X, Long Y 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1806220
- [96] Kayser L V, Lipomi D J 2019 Adv. Mater. 31 e1806133
- [97] Lee Y Y, Kang H Y, Gwon S H, Choi G M, Lim S M, Sun J Y, Joo Y C 2016 Adv. Mater. 28 1636
- [98] Duan S, Yang K, Wang Z, Chen M, Zhang L, Zhang H, Li C 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 2187
- [99] Duan S, Wang Z, Zhang L, Liu J, Li C 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 30772
- [100] Wu C, Fang L, Huang X, Jiang P 2014 ACS Appl. Mater. Interfaces 6 21026
- [101] Ge J, Yao H B, Wang X, Ye Y D, Wang J L, Wu Z Y, Liu J W, Fan F J, Gao H L, Zhang C L, Yu S H 2013 Angew. Chem. Int. Ed. 52 1654
- [102] Yu Y, Zeng J, Chen C, Xie Z, Guo R, Liu Z, Zhou X, Yang Y, Zheng Z 2014 Adv. Mater. 26 810
- [103] He W, Zhang R, Cheng Y, Zhang C, Zhou X, Liu Z, H X, Liu Z, S J, W Y, Q D, Liu Z 2020 Sci. China Mater. 63 1318
- [104] Larson C, Peele B, Li S, Robinson S, Totaro M, Beccai L, Mazzolai B, Shepherd R 2016 Science 351 1071
- [105] Liang J, Tong K, Pei Q 2016 Adv. Mater. 28 5986
- [106] Xu F, Wu M Y, Safron N S, Roy S S, Jacobberger R M, Bindl D J, Seo J H, Chang T H, Ma Z, Arnold M S 2014 Nano Lett. 14 682
- [107] Lee H, Hong S, Lee J, Suh Y D, Kwon J, Moon H, Kim H, Yeo J, Ko S H 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 15449
- [108] Moon H, Lee H, Kwon J, Suh Y D, Kim D K, Ha I, Yeo J, Hong S, Ko S H 2017 Sci. Rep. 7 41981
- [109] Choi C, Lee J M, Kim S H, Kim S J, Di J, Baughman R H 2016 Nano Lett. 16 7677
- [110] Hou C, Xu Z, Qiu W, Wu R, Wang Y, Xu Q, Liu X Y, Guo W 2019 Small 15 e1805084
- [111] Wan Y, Qiu Z, Huang J, Yang J, Wang Q, Lu P, Yang J, Zhang J, Huang S, Wu Z, Guo C F 2018 *Small* 14 e1801657
- [112] Li L, Xiang H, Xiong Y, Zhao H, Bai Y, Wang S, Sun F, Hao M, Liu L, Li T, Peng Z, Xu J, Zhang T 2018 Adv. Sci. 5 1800558
- [113] Liu H, Li Y, Dai K, Zheng G, Liu C, Shen C, Yan X, Guo J, Guo Z 2016 J. Mater. Chem. C 4 157
- [114] Li Y, Zhou B, Zheng G, Liu X, Li T, Yan C, Cheng C, Dai K, Liu C, Shen C, Guo Z 2018 J. Mater. Chem. C 6 2258
- [115] Kang D, Pikhitsa P V, Choi Y W, Lee C, Shin S S, Piao L, Park B, Suh K Y, Kim T I, Choi M 2014 Nature 516 222
- [116] Li X, Zhang R, Yu W, Wang K, Wei J, Wu D, Cao A, Li Z, Cheng Y, Zheng Q, Ruoff R S, Zhu H 2012 *Sci. Rep.* 2 870
- [117] Wu X, Han Y, Zhang X, Zhou Z, Lu C 2016 Adv. Funct. Mater. 26 6246

- [118] Kang J, Jang Y, Kim Y, Cho S H, Suhr J, Hong B H, Choi J B, Byun D 2015 Nanoscale 7 6567
- [119] Huang J, Xu Z, Qiu W, Chen F, Meng Z, Hou C, Guo W,

Liu X Y 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1910547
[120] An B W, Gwak E J, Kim K, Kim Y C, Jang J, Kim J Y, Park J U 2016 Nano Lett. 16 471

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Recent progress on stretchable conductors^{*}

He Wen-Qian¹⁾ Zhou Xiang^{2)†} Liu Zun-Feng^{1)‡}

1) (Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, State Key Laboratory of Medicinal Chemical Biology,

College of Chemistry, College of Pharmacy, Nankai University, Tianjin 300071, China)

2) (Jiangsu Key Laboratory of Bioactive Natural Product Research, State Key Laboratory of Natural Medicines,

Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

(Received 29 April 2020; revised manuscript received 26 May 2020)

Abstract

Flexible stretchable conductors have attracted wide attention due to their promising applications in information, energy, medical, national defense and other fields, where elastic conductors undergo large deformation and form intimate contact with three-dimensional irregular surfaces. Many conductive nanomaterials with excellent properties have been developed over the past decades, such as metal nanowires, carbon nanotubes, graphene and conductive polymers. One efficient method to prepare stretchable conductor is to disperse conductive materials into elastic matrix to form a conductive network, showing stretchability and conductivity. As an alternative way, elastic conductors show stable resistance change during stretch by use of buckled or serpentine structural design for rigid conductors. This review summarizes recent advances in flexible elastic conductors in the past five years. In addition, some flexible electronic devices such as light-emitting diodes, sensors, heaters, etc. are also discussed and the development direction in the field of flexible electronic devices is also suggested.

Keywords: flexible electronics, conductive nanomaterials, stretchable structure, elastic conductorPACS: 74.25.fc, 81.16.Rf, 81.40.JjDOI: 10.7498/aps.69.20200632

^{*} National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0307001), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51973093, U1533122, 51773094), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 18JCZDJC36800), the Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 18JCJQJC46600), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 63171219), the State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, China (Grant No. LK1704), and the Eugene McDermott Graduate Fellows Program, China (Grant No. [2019]10).

[†] Corresponding author. E-mail: zhouxiang@cpu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: liuzunfeng@nankai.edu.cn

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

柔性压力传感器的原理及应用

侯星宇 郭传飞

Sensing mechanisms and applications of flexible pressure sensors Hou Xing-Yu Guo Chuan-Fei 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 178102 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200987 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200987

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator 物理学报. 2020, 69(17): 170701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200784

基于银纳米线电极-rGO敏感材料的柔性NO2气体传感器

Flexible nitrogen dioxide gas sensor based on reduced graphene oxide sensing material using silver nanowire electrode 物理学报. 2020, 69(5): 058101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191390

用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶皮肤电子器件

Stretchable self-powered epidermal electronics from piezoelectric rubber for tactile sensing 物理学报. 2020, 69(17): 178701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200664

光纤超声传感器及应用研究进展

Fiber-optic ultrasonic sensors and applications 物理学报. 2017, 66(7): 074205 https://doi.org/10.7498/aps.66.074205

光纤法布里-珀罗干涉温度压力传感技术研究进展 Research progress of in-fiber Fabry-Perot interferometric temperature and pressure sensors 物理学报. 2017, 66(7): 070708 https://doi.org/10.7498/aps.66.070708

高性能石墨烯霍尔传感器 High performance graphene Hall sensors 物理学报. 2017, 66(21): 218501 https://doi.org/10.7498/aps.66.218501 专题:柔性电子

柔性压力传感器的原理及应用*

侯星宇 郭传飞†

(南方科技大学材料科学与工程系, 深圳 518055)

(2020年6月26日收到; 2020年8月18日收到修改稿)

柔性压力传感器作为一种新型的电子器件,它在人机交互、医疗健康、机器人触觉等应用领域具有比刚 性传感器更大的优势,但也对材料提出了更严格的要求.例如,它要求构成器件的材料很薄、较软,在某些情 况下可贴合于人体皮肤表面或者植入体内,这进一步要求材料具有良好的生物相容性,并能与生物组织实现 良好的力学匹配.在器件性能方面,柔性压力传感器的设计主要关注于灵敏度、响应时间、检测限、稳定性等 性能的提高.最近,研究者们又将目光拓展到了器件的压力响应范围、压力分辨率、空间分辨率及拉伸性能 等,使得传感器具有更广阔的应用前景.本篇综述介绍了近年来柔性压力传感器研究的进展,主要包括柔性 压力传感器的传感原理、传感性能及应用前景,并最后对该类器件的发展进行了展望.

关键词:柔性压力传感器,可穿戴电子设备,触觉感知,健康监测
 PACS: 81.05.-t, 84.32.Ff, 84.32.Tt, 84.37.+q
 DOI: 10.7498/aps.69.20200987

1 引 言

传感器作为一种信息检测与传递的装置,能够 把被测量的信息按一定规律和方式转换成电信号 或其他形式的信号输出,从而实现信息的收集、传 输、处理、分析、显示等.压力传感器是将外界的压 力信号转换成其他便于检测的物理信号(如电 阻、电压、电容等),以测试绝对压力值或压力变化. 压力传感器在触觉感知^[1,2]、指纹识别^[3]、医疗监 护^[4,5]、人机界面^[6,7]、物联网^[8]等领域有着广泛的 应用前景.传统压力传感器以金属、半导体、压电 晶体等为主,这些材料大多属于刚性材料.虽然采 用这些材料制备压力传感器的技术已经十分成熟, 能够精确测量较大范围内的压力值,但是随着科技 的发展和人类需求的提高,其缺点也越来越明显, 例如器件体积较大、较重,不能承受较大的形变等. 这些缺点阻碍了它们在柔性人机交互、便携式检 测、智能机器人等场景下的应用.

柔性与刚性是相对的概念. 一般来说, 柔性材 料具有可弯曲、可变形的特点,其中,一些软的柔 性材料还具有弹性模量低、可拉伸性好、共形能力 良好的特点. 在柔性压力传感器的主要性能指标 中,除了柔性,之前研究者们普遍关注的是器件的 灵敏度、响应速度、检测限、性能稳定性等.但是随 着柔性压力传感器研究的深入,压力响应范围、可 拉伸性能、压力分辨率和空间分辨率等也成为了近 些年来大家评估性能的重要参数.目前,已经有很 多综述对柔性压力传感器的原理、种类、制备材 料、性能、应用领域等进行了十分详尽和系统的阐 述^[9-12],但是在性能方面,大多数研究及综述论文 主要关注器件的灵敏度、线性度、响应速度、稳定 性、拉伸性能等,而对压力响应范围、压力分辨率 和空间分辨率较少提及. 在本篇综述中, 关于这些 新的性能指标的研究将——呈现.

柔性压力传感器在许多方面有广泛的应用.例

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 深圳市基础研究学科布局项目 (批准号: JCYJ20160613160524999, JCYJ20170817111714314)、广东省创新创业团队 (批准号: 2016ZT06G587) 和南方科技大学-麻省理工学院机械工程教育联合中心项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: guocf@sustech.edu.cn

如它可以用于可穿戴电子设备中,监测人体的脉 搏、心跳等生理信号^[13].同时,它还是机器人具备 触觉感知能力的重要元件^[14].在假肢表面贴附柔 性压力传感器,有望使肢体残疾人士恢复触觉^[15]. 还可以把传感器和衣物相结合,既能够实时监测人 体的健康和运动信号,又简化了使用过程^[16,17].本 文将从传感原理、传感性能及器件应用几个方面来 阐述,并重点关注器件传感性能及其与材料和结构 之间的关联.

2 柔性压力传感器的传感机制和常用材料

柔性压力传感器按照传感原理主要分为4种: 1)电容型,2)电阻型,3)压电型,4)摩擦电型(图1), 这些传感器通常由两层柔性电极和中间的功能软 材料构成.以下对这几种传感原理做详细介绍.

2.1 电容型压力传感器

电容型压力传感器一般由电极和介电层组成, 它属于一种平行板电容器,其电容值C为

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_{\rm r} A/d, \tag{1}$$

其中, ε_0 为真空介电常数, ε_r 为相对介电常数, A为电极有效面积, d为极板间距. 对于由软材料构成的器件, 这3个变化量都容易受到压力的影响,可根据电容信号的改变测得压力的大小.

电容型压力传感器能够检测静态力. 普通的柔 性电容型压力传感器具有能量消耗小, 信号漂移 小,响应重复性高^[18]等优点.介电层是电容型压力 传感器提升灵敏度和压力响应范围等的重要优化 对象.由于软材料具有不可压缩性,因此如果不引 入特殊结构,器件的灵敏度非常低.所以,通过形 成特殊的微结构,如球状、柱状、锥状^[19-22],引入 第二相^[2],使用高弹性材料^[23],引入气隙^[24,25],将 介电材料制成多孔的泡沫状^[18,26-28]等方式,都可 以显著地改善电容型压力传感器的灵敏度.例如 Luo 等^[29]用聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS)制备了不含微结构和有竖直微柱结构的介 电层,在同样压力条件下灵敏度提升了近3个数量 级 (0.626 MPa⁻¹—0.033 kPa⁻¹).此外,采用软材料 也能提高灵敏度,但也容易导致响应速度的下降. 电容型传感器还存在易受外部电源和外场干扰的 缺点^[30].

最近, 一类基于双电层 (electric double layer, EDL) 的电容型传感器表现出更为优异的性能 (图 2(a)). 这种传感器的电荷间距仅为 1 nm 左 右, 其电容密度与普通电容型传感器相比可提升 6 个数量级, 灵敏度也得以大幅提升. Bai 等^[31]制备了一种具有多级非稳态自补偿结构的离电型 压力传感器, 该传感器在极宽的压力响应范围 (0.08 Pa—360 kPa) 内都具有极高的灵敏度 (*S*_{min} > 220 kPa⁻¹) (图 2(b)).

2.2 电阻型压力传感器

电阻型压力传感器将压力变化转换成电阻或 者电流的变化.根据电阻的定义



图 1 不同形式的压力传感器 (a) 电容型; (b) 电阻型; (c) 压电型; (d) 摩擦电型

Fig. 1. Different kinds of pressure sensors: (a) Capacitive pressure sensor; (b) resistive pressure sensor; (c) piezoelectric pressure sensor; (d) triboelectric pressure sensor.

$$R = \rho L/S,\tag{2}$$

其中, ρ是电阻率, *L*是长度, *S*是横截面积. 它的 传感机理简单, 结构和制备流程简单, 能量消耗小, 因此受到了研究者们的广泛关注.

电阻型压力传感器一般由衬底和导电材料组 成.为了获得良好的柔性和可拉伸性,衬底一般会 采用弹性体,如 PDMS,聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET). 导电材料除 了具有一定导电能力外,还需要对压力变化很敏 感. 电阻的变化可以概括为以下几个因素. 1) 材料 的形状结构变化.结构变形会导致长度 L 和截面 积 S 的变化. 2) 材料能带结构的变化. 比如石墨烯 的拉伸程度超过 20% 时,电子能带结构会发生改 变,从而引起导电性能发生变化[32].在半导体硅基 材料中也发现了这种现象[33]. 3) 两种材料之间的 接触电阻的变化 (R_c)^[34]. 例如利用静电纺丝方法 制成的 ZnO/SiO₂纳米纤维薄膜,在1.25 cm⁻¹曲 率下灵敏度 (I_{max}/I₀) 达到 12.75. 它的传感机理是 随着压力的增加,纤维的接触变得更加紧密,导致 电阻变小[35]. 这类传感器的缺点是容易出现信号 漂移和滞后. 4) 复合材料内部导电相的间隔发生 变化 [9]. 将导电填料作为第二相加入到导电能力相 对较差的高分子材料当中,达到渗透阈值时,导电相会形成导电网络,表现为电阻明显减小.导电网络的形成目前主要有两个理论:一是渗透理论,二是隧道电流效应^[36,37].

电阻型与电容型压力传感器在设计策略上有 类似的地方. 例如, 为了获得较高的灵敏度, 会使 用具有微结构的柔性衬底或导电层. 尖锥状阵 列^[38]、球状阵列^[39]、柱状阵列^[40], 互锁结构^[41,42] 等微结构的应用显著提升了传感器的灵敏度. Park 等^[43] 将碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 混入到 PDMS 中, 通过模板法制造两层表面有微 球结构的薄膜面对面叠放在一起(图 2(c)),形成上 下互锁的结构.受压时,随着微球结构发生变形并 且接触面积增大,导电填料间电阻变小.该柔性压 力传感器相比于没有微结构和只有单侧微结构的 传感器对压力变化的响应更加显著(图 2(d)),灵 敏度可以在低压 (< 10 kPa) 下达到 15.1 kPa⁻¹. 还有研究者受到自然界中植物表面结构的启发,利 用植物的微结构来制作柔性衬底. 比如 Su 等[4]将 未固化的 PDMS 转移到植物叶片上, 成功得到具 有叶片表面微结构的 PDMS 衬底. 相比于传统的 光刻法,该方法大大简化了制备过程.



图 2 电容型压力传感器和电阻型压力传感器 (a)基于电双层的电容型压力传感器,含有多级非稳态自补偿结构^[31]; (b)半球、倾斜微柱、没有高度梯度的自补偿结构、多级非稳态自补偿结构在压力下电极与微结构接触面积变化情况^[31]; (c)基于互锁结构的电阻型压力传感器^[43]; (d)无微结构、单侧球状微结构、互锁结构在压力下电阻变化情况^[43]

Fig. 2. Capacitive pressure sensor and resistive pressure sensor: (a) Graded intrafillable architecture (GIA)-based iontronic pressure sensor with ultra-broad-range high sensitivity^[31]; (b) comparison in contact area of electrode and microstructure among hemisphere, tilted pillar, intrafillable pillar without gradient and GIA^[31]; (c) resistive pressure sensor with interlocked microdome arrays^[43]; (d)the change in resistance among planar, single microdomes and interlocked microdomes^[43].

2.3 压电型压力传感器

压电型压力传感器是将压力信号转换为电压 信号,它的感应机理来源于压电材料的压电效应. 描述压电材料压电性能最重要的参数是 d₃₃,称为 压电常数,体现压电材料将机械能转化为电能或者 将电能转化为机械能的能力.一般 d₃₃越大,压电体 的压电性能越好.这类传感器可以在压力下产生内 部电压,电压的大小与应变有关,在无源压力传感 器领域具有巨大的潜力.压电型压力传感器在测量 动态力上有出色的表现,并且响应时间可达到微秒 量级,但是在静态力的测量上还存在一些困难.压 电效应可能发生在具有各向异性晶胞的晶体中,或 者发生在驻极体内具有不同电荷的区域中^[9].常用的压电材料主要有聚合物和无机材料.比如锆钛酸铅 (lead zirconate titanate, PZT)^[45-48]、ZnO^[49]、聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)^[50].

Rogers 等^[51] 将 PZT 引入场效应晶体管阵列 的单元中,得到了具有超低检测限 (0.005 Pa) 和 超快响应时间 (0.1 ms)的压力传感器. Kim 等^[52] 在 PVDF 基质当中引入BaTiO₃,得到的传感器有 良好的抗疲劳性能,可在大于 9 MPa 的应力下稳 定循环 10⁶次;最高输出电流相比于非原位生长的 PVDF 提升了 1033%. Yang 等^[53]在此基础上,加 入聚多巴胺 (polydopamine, PDA) 作为表面改性 剂修饰 BaTiO₃,再与 PVDF 混合 (图 3(a)).发现



图 3 压电型压力传感器和摩擦电型压力传感器 (a) 基于 PDA 修饰 BaTiO₃ (BTO) 的压电型压力传感器原理示意图^[53]; (b) 不同质量分数的 PDA@BTO 纳米颗粒对压力作用下输出电压、电流能力的影响^[53]; (c) 在砂纸上固化 PDMS 作为摩擦材料制备的 压力传感器^[57]; (d) 不同压力范围内该传感器的灵敏度^[57]

Fig. 3. Piezoelectric pressure sensor and triboelectric pressure sensor: (a) Flexible piezoelectric pressure sensor based on polydopaminemodified $BaTiO_3/PVDF$ composite film^[53]; (b) the output voltages and currents of pressure sensors with different contents of PDA@BTO nanoparticles^[53]; (c) a flexible self-powered pressure sensor with coarse PDMS^[57]; (d) pressure sensitivity indicating different sensitivities at different pressure regimes^[57].
当 PDA 质量分数为 17% 时,产生的电压可达 9.3 V, 比 PVDF 提升了 13 倍 (图 3(b)). PDA 的修饰不仅 有助于 BaTiO₃均匀分散在 PVDF 当中,而且减少 了两种材料间的裂纹和缺陷.在对静态力的测量 上, Chen 等^[54]制备了一种基于 PbTiO₃纳米线/石 墨烯异质结构的压力传感器.他们报道了纳米线/石 墨烯异质结构的压力传感器.他们报道了纳米线中 应变产生的极化电荷作为带电杂质影响石墨烯载 流子迁移率的机理,因此即使在静态压力下,应变 也会对导电能力产生影响.器件的响应时间为 5—7 ms,对静态压力的灵敏度达 9.4 × 10⁻³ kPa⁻¹.

2.4 摩擦电型压力传感器

摩擦电型压力传感器比前3种传感器出现得 晚. 与电阻型和电容型传感器相比较, 它不需要提 供电源; 与压电型传感器相比较, 它可选择的材料 范围更广. 摩擦电型压力传感器利用了摩擦起电的 原理,具有成本低、制备流程简单和输出电压高的 优点[55]. 它一般由上下两个电极和中间负责摩擦 生电的不同材料构成. 两层材料之间有一层薄薄的 空气. 当外加压力时, 两种不同带电序列的材料相 互接触,摩擦起电现象发生,在接触界面两侧产生 相反的电荷, 当压力释放后, 带等量相反电荷的两 个表面被自动分离,由于静电感应现象分别在电极 表面产生补偿电荷. 材料之间的空气层使两个表面 上的电荷不能完全中和,形成电位差.这种机制使 摩擦电型压力传感器可以在压力作用并释放后产 生电信号. 摩擦电型压力传感器最早在 2012 年被 Fan 等^[56]报道, 他们用两种不同的材料: PET 和 Kapton(卡普顿,主要成分聚酰亚胺)制成聚合物 薄片叠加在一起,在结构的顶部和底部分别沉积金 属薄膜. 接通外电路后, 输出电压高达 3.3 V, 功率 密度约为10.4 mW/cm³.

影响摩擦电型压力传感器性能的关键在于材料的表面结构.Ashok等^[57]通过在砂纸上固化PDMS,以简单低成本的方式制备了微结构.PDMS和PET/ITO(铟锡氧化物)在压力下摩擦产生电荷(图3(c)).该传感器具有较高的灵敏度(7.697 kPa⁻¹)(图3(d)),可以检测到大约1Pa的压力,响应时间小于9.9ms,并在4000次的压缩循环后保持性能稳定.Yang等^[58]设计了一种可以检测风力的摩擦电型压力传感器.当有风力作用时,会引起尼龙薄膜的震动,根据摩擦起电现象和静电感应原理,顶部的聚酰亚胺(polyimide, PI)

和氧化石墨烯泡沫层会根据尼龙薄膜的距离远近 而带上数量不同的正电荷或者负电荷. 传感器输出 的电压和电流与施加压力大小存在线性关系, 随着 压力增大, 电压和电流都明显增加 ($U = 85 \times P^{0.12}$, $I = 5.42 \times P^{0.1}$, P表示压力), 在小于 30 N 的压力 范围内性能良好.

上述介绍的4种不同类型的压力传感器,电容 型压力传感器结构简单,能够检测静态力和动态 力,信号漂移小,但是容易被外场干扰,灵敏度受 到介电层可压缩程度的限制^[18,30].电阻型压力传感 器同样能够检测静态力和动态力,并且结构简单, 缺点是信号漂移较大^[35],但是不容易受到外场的 干扰.压电型压力传感器大部分只能检测动态力, 响应时间快,相比于前两种具有可自供电的优势^[31]. 摩擦电型压力传感器一般也只能测动态力,具有制 作成本低、结构简单、输出电压高、自驱动的优点^[55]. 在测量对象上,一般电容型和电阻型压力传感器的 应用范围更广,但是也有例外,在一些恶劣的环境 中,它们需要及时更换电源,比较耗费人力和物力, 而压电型和摩擦电型的压力传感器由于可以自供 电,能够长时间在野外检测信号,极大地节省了成本.

2.5 柔性压力传感器常用的材料

柔性压力传感器根据传感机制的不同对材料 的需求也有差异. 例如电容型压力传感器需要充当 介电层的材料,其介电常数较大,可减少漏电流; 压电型压力传感器需要材料具有压电效应,在压力 作用下产生内部电压; 电阻型压力传感器需要材料 的电阻能够随着压力变化而变化;摩擦电型压力传 感器需要两种不同摩擦电序的材料来实现电荷的 转移. 一般把这些材料称作传感器的功能材料. 常 见的功能材料一般有碳纳米管^[59-61]、石墨烯^[62,63]、 纳米线[64,65]、有机聚合物[66-70]、离子凝胶[71-73]等. 其中,绝缘又有良好弹性的有机聚合物可以作为介 电材料, 例如 PDMS^[29,43,44]等; 还可以作为压电 材料, 例如 PVDF^[52,53]; 导电聚合物可以用在电 阻型压力传感器中充当导电层,例如聚苯胺 (polyaniline, PANI)^[66,67]、聚吡咯 (polypyrrole, PPY)^[68,69]、聚 3, 4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐 (poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate), PEDOT:PSS)^[70] 等. 离子凝胶的空间 网络结构具有比较好的拉伸性能,并且为离子的迁 移运动提供了路径. 它可以作为离子电容型压力传

感器的中间层,与电极界面形成厚度在纳米级别的 EDL,对压力变化具有较高的灵敏度.除了功能材料以外,还有电极材料和柔性衬底.电极材料通常有 PET/ITO,金属薄膜或者金属纳米线^[74-77],离子导体^[78]等,其中离子导体已有锁志刚教授^[79]的综述作了十分详细的介绍.作为柔性衬底的材料 需要具有柔性、弹性、化学惰性、在一定温度范围内的稳定性、适当的拉伸性及良好的共形能力,同时为材料提供支撑,减缓材料的应力集中,间接提升材料的可拉伸性.除了常见的 PDMS, PI和 PET之外,聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚碳酸酯 (polycarbonate, PC)、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)等高分子薄膜材料也可以用作柔性衬底.

3 柔性压力传感器的性能

3.1 变形性能

柔性压力传感器在实际的使用过程中经常会 面临各种不同的受力环境.例如在人体表皮电子的 应用中,关节的运动会导致贴附在其表面的电子器 件承受较大的拉伸应变,这对材料的柔韧性提出了 较高的要求.而在弯曲、拉伸、挤压等不同类型的 应变当中,可拉伸性是最考验器件性能的指标.要 制备可拉伸的传感器,就需要电极和功能材料同时 具有可拉伸性,这对材料的要求进一步提高.虽然 有的材料可以拉伸,但是拉伸之后性能并不稳定, 比如金属薄膜和柔性衬底组成的电极在被拉伸到 一定程度之后电导率会急剧下降,用金属纳米网络 来替换金属薄膜可以增加拉伸时导电性能的稳定 性,并拓宽可拉伸范围.水凝胶离子导体也具有良 好的拉伸稳定性,尽管体电阻比金属高得多,但是 在高度拉伸下电阻增量却较小^[77].

除此之外,也要关注器件的共形能力. 传感器 可能用在平面、曲面或者处于变化中的表面,例如 人体关节附近的皮肤表面. 如果不能和皮肤良好地 贴合(即共形),即使有很好的拉伸性能也不能准确 地搜集到想要的数据. 为此,传感器应尽可能地薄, 并且弹性模量和皮肤接近,这样才不会和皮肤脱离.

3.2 灵敏度

灵敏度是研究者们一直以来都十分关注的一 个重要性能参数. 压力传感器的灵敏度表示为

$$S = \delta(\Delta X/X_0)/\delta P, \qquad (3)$$

其中: *S*表示压力传感器的灵敏度; *X*₀表示传感器 初始电信号的值,例如电压、电阻、电容; Δ*X*则表 示电信号的相对变化量; *P*表示传感器受到的压 力.通常,提高灵敏度的方法包括降低初始电信号 强度 *X*₀(例如,在电阻型和电容型传感器中引入微 结构,减小初始接触面积)、采用新型的传感材料 (例如在电容型传感器中引入离子凝胶形成离子电 容型传感器)、引入非稳的细小裂纹 (例如模拟蜘蛛 网结构制备的有纳米级裂纹的薄膜^[80])等.

3.3 压力响应范围

压力响应范围是传感器性能评估的一个重要 指标.下面将从极低压和高压两个角度进行简单阐述.

大多数传感器在正常压力范围内拥有出色的 响应能力,但是在极低压下(低于压力检测限)却 不响应.基于这个问题,很多研究者提出了相应的 解决办法.例如 Dagdeviren等^[51]在传感阵列单元 中引入 PZT,设计了一种小巧轻薄并且可拉伸(30%) 的压电型传感器,它可以和皮肤很好地贴合.由于 场效应晶体管的放大效应,该传感器拥有超低的检 测极限(可以感应到0.005 Pa的压力).图4(a),(b)展 示了该传感阵列可以感受到很薄(1 mm)的PDMS 薄膜与之接触带来的压力变化.

除了扩展低压区的检测限,压力传感器也需要 在高压区具有良好的响应.前面已经提到,很多研 究工作通过引入活性层或电极上的微结构来提高 器件的灵敏度,包括金字塔、尖锥状、球状微结构 等,这些结构都属于稳定结构.由于软材料的不可 压缩性,以及这些结构受压时发生硬化的现象,采 用微结构的传感器很容易在压力较大时信号达到 饱和.最近,我们课题组^[31]制备了具有多级非稳态 自补偿结构的离电型压力传感器有效地解决了上 述问题.该工作采用一种易于失稳的结构,它在受 压失稳后,将嵌入到微沟槽中,有效地提高结构的 可压缩性.在该策略指导下传感器在极宽的压力响 应范围内 (0.08 Pa—360 kPa)的灵敏度均超过了 220 kPa⁻¹ (图 4(c)),在高压区的灵敏度超过了之 前结果达 4 个数量级.

3.4 空间分辨率和压力分辨率

人体皮肤中分布着大量的感受器,能够对环境



图 4 压力响应范围 (a)利用 PZT 制作的阵列型压力传感器. PDMS 薄膜被真空镊子夹住轻置于传感器上^[51]; (b) 通过计算得 到 PDMS 薄膜和传感器接触带来的压力分布示意图^[51]; (c) 基于多级非稳态自补偿结构的传感器与其他类型传感器相比具有极 宽的压力响应范围和较高的灵敏度^[31]

Fig. 4. Response range: (a) Conformable amplified lead zirconate titanate sensors with enhanced piezoelectric response. PDMS film was held by a vacuum tweezer^[51]; (b) map of contact pressure. Calculated pressure associated with contact between a PDMS post (1 mm thick) and an array of PZT elements on silicone^[51]; (c) graded intrafillable architecture-based iontronic pressure sensor has ultrahigh pressure response range and sensitivity^[31].

的温度、湿度,压力等刺激做出灵敏且快速的响应, 并让人感受到刺激来自于身体的某个部位.为了让 电子皮肤也能够敏锐地感知外界刺激的准确位置, 需要提高器件的空间分辨率.

增加传感器数量和减小传感器尺寸是提高空间分辨率的基本方法.但是当传感器阵列做得更大,且每个单元的尺寸更小时,意味着有更多的数据需要搜集和处理,如何快速有效地处理如此多的数据是一个重要问题.Wang等^[81]对于常规传感器阵列的*m×n*型线路(类似于一个电极对应一条电路)进行改进,设计成一横排或者一竖排的所有电极对应一条电路,将需要处理的信号数量降低到了*m+n*(图 5(a)).这种方法基于交叉定位技术,当一个物体接触到交点时,可以从相应的行和列端口测量电压信号.他们测试了传感阵列对手势的追踪响应,得到的压力分布图和手势完全一致(图 5(c)).Ma等^[82]将18根垂直交叉分布的碳纤维分为两组,得到9×9个像素点,每根碳纤维都单独引出与

外部连接.制备的压力传感器灵敏度为 0.055 nA/kPa,响应时间为68 ms,分辨率可以达到 127 × 127 DPI,相比皮肤中机械性感受器的分辨 率提高了约10倍.增加碳纤维的数量、减小碳纤 维的直径,并合理控制间距将能够进一步提升空间 分辨率.Pan等^[83]报道了一种基于纳米线发光二 极管的压力传感器阵列.该传感器阵列能够以高 达2.7 μm的空间分辨率(6350 DPI的像素密 度)测量二维平面内压力分布情况.每个像素点由 单个 n-ZnO nanowires/p-GaN发光二极管组成, 完成压力的测量只需 90 ms.图 5(b)和图 5(d)展 示了该传感阵列在用字母模板"ABC"和"PIEZO" 进行按压时能产生准确的响应信号.

在某些压强比较大的应用场合,例如飞机模型 的风洞测试中,如何在极高的环境压力下分辨出变 化的低压 (即具有高压力分辨率),对于飞行器的设 计具有重要意义. 然而,由于柔性传感器中采用的 很多软材料 (例如 PDMS)的弹性模量在 MPa 量



图 5 空间分辨率 (a) 基于交叉定位技术设计传感器阵列^[81]; (b) 基于纳米线发光二极管的传感器阵列,可以准确地反映受压 区域.如这里用"ABC"字母模板施加压力^[83]; (c) 传感器阵列对手势的追踪响应^[81]; (d) 从没有应变到-0.15% 的应变,发光二极管 的强度变化^[83]

Fig. 5. Space resolution: (a) Self-powered high-resolution and pressure-sensitive triboelectric sensor matrix based on cross location technique^[81]; (b) high-resolution electroluminescent imaging of pressure distribution using a piezoelectric nanowire LED array. A convex character pattern, such as 'ABC', is used to apply the pressure pattern on top of the ITO electrode^[83]; (c) sensor array tracks to gesture and gives pressure distribution map^[81]; (d) electroluminescence images of the device at strains of 0 and -0.15%, respectively^[83].

级,引入微结构后,很多器件在 100 kPa 之后的响 应已达到饱和.优化微结构的设计、引入更高模量 的弹性体有益于提高传感器的压力响应范围.

前面我们已经提到过一种"非稳态自填充结构"能有效地提高压力响应范围^[31],能够在0.08 Pa—360 kPa的压力范围内获得高于220 kPa⁻¹的灵敏度.这也使得传感器在极宽的压力范围具有极高的压力分辨率,即使在压强为320 kPa 的情况

下, 传感器依然能够分辨 18 Pa (0.0056%) 的压强 变化 (图 6(a)—(e)), 远高于其他的传感器和人体 皮肤.

需要指出的是, 压力分辨率是比灵敏度更重要 的参数, 但在柔性压力传感器的研究中却鲜有提 及. 通常, 灵敏度是相对量, 其高低并不能直接反 映出传感器的压力分辨能力; 相比之下, 压力分辨 率则直接反映出器件在压力条件下对力刺激的响



图 6 压力分辨率 (a) 把质量十分轻的不同物品放在 3 块砖 (320 kPa) 上^[31]; (b) 增加的压力为 300, 40, 18 Pa 时检测到的电容 值变化^[31]; (c) 把传感器压在汽车轮胎下^[31]; (d) 在汽车上装上和卸下一箱纸巾, 检测对应的电容值变化^[31]; (e) 体重为 50 kg 的女 性上车和下车, 检测对应的电容值变化^[31]

Fig. 6. Pressure sensor with high pressure resolution: (a) Detection of different micro pressure objects placed on three concrete bricks weighing 320 kPa^[31]; (b) capacitance signals corresponding to panel^[31]; (c) experimental set-up of a car with a GIA-based ion-tronic pressure sensor bonded under a rear tire, the test frequency is 10 kHz^[31]; (d) capacitance signals corresponding to a loaded, unloaded, and reloaded 1.7 kg bag of paper towels in the trunk of the car^[31]; (e) capacitance signals corresponding to a 50 kg female passenger getting into and out of the car^[31].

应能力,这在实际应用中更有意义.除了本文中详细讨论的一些性能,传感器的抗干扰能力、线性度、点阵之间的串扰和一致性都需要在实际应用中予以考虑.

4 柔性压力传感器的应用

从40年前第一台触摸屏计算机 HP-150 诞生^[9], 到现在智能手机,智能手表,智能屏幕等各种电子 产品琳琅满目,我们见证了电子材料的飞速发展. 近些年来人工智能领域十分热门,在实现机器人与 环境交互、机器人与人类交互的过程中,触觉感知 是必须攻克的一个十分重要的课题.此外,在医疗 领域里,利用可穿戴的柔性压力传感器对人体脉 搏、心跳、血压等生理信号进行检测,将为病情的 诊断和治疗提供更快速高效的途径.尽管柔性压力 传感器还未能大规模应用,但是可以肯定的是,这 类器件未来将彻底颠覆人类的生活方式.

4.1 触觉感知

人的手指指尖分布着大量的触觉感受器,我们 可以通过手指感受到物体的形状、大小、软硬程 度、表面纹理、粗糙度等.对于机器而言,压力传感 器是其触觉感知系统不可缺少的一部分,柔性器件 可以进一步增加其安全性及承受变形的能力,并且 适用于弯曲表面.目前,大多数关于触觉感知的研 究集中于传感器对正向压应力的响应,但是在实际 环境中,力的方向往往充满了随机性.人类之所以 能感受到来自不同方向的力(例如压力和摩擦力), 能够对物体表面的纹理进行判断,源于指尖有着 复杂而精妙的结构. 受到指尖结构的启发, Chen 等^[84]采用 CNTs-PDMS 混合物模拟指尖的三层 构造来设计传感器, 位于最外侧的双螺旋结构是电 极同时也是摩擦纳米发电机. 当物体在设备表面滑 动时,电子会在界面之间传输,产生交流电压,峰 出现的频率可以反映物体的粗糙程度. 位于最内侧 的多孔 CNTs-PDMS层状结构可以感应压力变化, 但是这种器件的灵敏度在压力超过1N以后迅速 下降.这种传感器应用于机器人上,能够感知物体 表面粗糙度、纹理,还可以完成握紧和松开物体等 操作. Liang 等[85] 在机器人手指表面贴附 3 × 3 的 触觉传感器阵列,然后触摸表面纹理不同的平板, 产生一系列波峰信号.对这些波峰信号进行分析, 并和标准值对比, 识别的准确率达到了 99%.



图 7 压力传感器用于触觉感知 (a) 超薄单晶硅纳米带制作的电子皮肤中压力传感模块示意图和扫描电镜图^[86]; (b) 贴附电子 皮肤的假肢在敲键盘和抓球时电阻的变化^[86]; (c) 能够像变色龙一样随着环境变化的传感器, 颜色变化主要由电致变色高分子来 提供^[94]; (d) 对该传感器间歇性施加不同的压力, 有明显的颜色变化^[94]

Fig. 7. Pressure sensor used for tactile sensing: (a) Schematic and scanning electron microscope image showing the working principle of the Si nanoribbon pressure sensor with a cavity^[86]; (b) resistance change when prosthetic limb taps a keyboard and catches a baseball^[86]; (c) a chameleon-inspired stretchable electronic skin with interactive color changing controlled by tactile sensing^[94]; (d) the change of colors under different pressures^[34].

Kim 等^[86] 展示了用超薄单晶硅纳米带制作的 电子皮肤,它由多层结构堆叠而成,集成了湿度、 压力和温度传感器阵列.其中,压力传感器模块如 图 7(a)所示.通过在 PI 层形成凹洞,压力传感器 的灵敏度提升了约 10 倍.使用的单晶硅纳米带被 制作成弯曲的蛇形结构,这种特殊的几何设计让纳 米带拉伸性能得到提升.将电子皮肤贴附在假肢上,检测假肢敲击键盘和抓球时的电阻变化,证明了压力传感器对外界刺激有快速且稳定的信号响应(图 7(b)).所有的电刺激可以经纳米线电极传输到身体特定的神经元.为预防炎症,在纳米线电极上还修饰了二氧化铈纳米粒子.这种设计为新兴

的假肢和周围神经系统接口技术提供了有益的参考. Sim 等^[87] 报道了溶胶-凝胶聚合物处理的铟锌 氧化物半导体纳米膜制作的超薄可拉伸电子皮肤. 该电子皮肤具有多功能性,制造简单,不易磨损的 优势,包含用于数据存储的电阻随机存取存储器、 用于接合和转换电路的场效应晶体管、用于健康监 测和运动传感的各种传感器,以及用于温度传递的 微加热器. 他们将这种电子皮肤贴在人体上捕捉人 体的运动信号,利用这种信号可以控制机械手的运 动,实现了人远程精确操纵机械的目标.

目前大多数触觉传感器利用的是电子来将物 理信号转化为相应的电信号,并用电信号数值的大 小来表示触觉感知的强弱. 而人体是通过体内离子 的迁移和一系列生物化学反应来将皮肤的变形转 化为机械感受器的电信号,实现触觉感知.这两种 不同的方式引起了人们的关注和思考. Kim 等^[88] 制备了一种离子型的触觉传感器,由三层结构组 成,包括两层石墨烯电极及中间的离子液体.受压 时,顶层的石墨烯电极向下运动并和离子液体接触 形成 EDL, 随着压力增加, 接触面积增大, 电容值 增大. 由于初始接触面积很小, 该触觉传感器的灵 敏度十分高 (31.1 kPa⁻¹). 近几年来, 基于水凝胶 的触觉传感器已经具备了高灵敏度、高弹性、良好 的可拉伸性、自愈合能力和黏附性等^[89-91]优点. 这种类型的传感器大多用离子作为传输电信号的 介质. Liu 等^[92]将 Ag 离子引入具有非对称粗糙表 面的聚丙烯酸水凝胶中,水凝胶中带负电荷的羧酸 基团会促进带正电荷的 Ag 离子分散,并在电极之 间建立非对称的电动势. 这种离子型的触觉传感器 只需要 20 mV 的外部电压, 就可以检测到 0.075 Pa 的压力,并且拥有优于大部分触觉传感器的灵敏度 $(57-171 \text{ kPa}^{-1}).$

还有研究者设计了一种对磁场敏感的触觉传 感器,它由聚合物磁体颗粒、磁性传感器和气隙组 成.当微小外力作用引起聚合物磁体变形时,磁性 传感器能够检测到磁场变化.通过和 LC 振荡电路 集成,能够在低压环境 (0—1 kPa)下将数字信号 与频率信号进行转换,频率随外力的增加而升高. 显示出高灵敏度 (4.4 kPa⁻¹)和超过人体感知能力 极限的检测能力 (0.3 Pa)^[93].常见的传感器大多通 过数值或者图表来反映压力变化,而 Chou 等^[94] 成功开发了一种可视化的触觉传感器,这种传感器 会随着压力的变化呈现不同的颜色.它由涂覆单壁 碳纳米管的尖锥状 PDMS 阵列和电致变色的高分 子薄膜 (不同压力下颜色不同)组成 (图 7(c)).通 过改变压力的大小,传感器会发生不同的颜色变 化 (图 7(d)).该系统具有广泛的应用,例如交互式 可穿戴设备,柔性显示屏和智能机器人等.

4.2 健康监测

心血管疾病威胁着世界各地人们的健康,也是 导致死亡最主要的原因之一.因此,对心率、脉搏、 血压等关乎心血管健康的参数进行监测,可以及时 发现心血管疾病并采取治疗措施.人的心跳和脉搏 信息作为评估健康状况的关键数据,一般可以通过 在手腕处把脉、在胸部贴附电极绘制心电图等方式 获得.除此以外,人的指尖脉冲波形也可以反应脉 搏信息.

Meng 等^[95] 制备了一种基于互锁结构的摩擦 电型压力传感器,用于收集指尖脉搏信号.带有纳 米 微球结构的 PDMS 和聚乙烯 (polyethylene, PE) 薄膜互锁在一起,提升灵敏度的同时也使传感 器可以自供电.这种压力传感器只需要手指按压就 可以准确地绘制出脉搏波形并得到心率.将得到的 信息和商用医疗设备的进行对比,几乎完全一致 (图 8(a)).他们还用该传感器搜集了 35 岁和 65 岁 的两名志愿者的脉搏信号,显示出了明显的差异 (图 8(b)).这个工作在简化测试环节和降低设备成 本方面拥有极大潜力.

Li 等^[96] 采用银纳米线、石墨烯和聚酰胺纳米 纤维组成了纳米网络结构. 银纳米线均匀地分散在 聚酰胺纳米纤维网络中,形成导电路径.石墨烯充 当银纳米线之间的桥梁. 该压力传感器具有超高的 灵敏度 (134 kPa⁻¹,0-1.5 kPa), 可以检测到 3.7 Pa 的压力并在 75 kPa 的压力范围正常运行. 它可以 被用来检测人体的脉搏和说话时声带的振动等信 息. Chen 等^[97] 把具有两种不同高度锥形微结构 (900 和 450 µm)的 PDMS 薄膜和膨体聚四氟乙烯 薄膜结合起来,不同高度的微结构在确保一定灵敏 度的同时增加了压力响应范围,多孔、低密度且高 韧性的膨体聚四氟乙烯膜让复合材料的机械强度 和韧性得以提升. 以此为基础制备的摩擦电型压力 传感器的灵敏度为7.989 V/kPa,在0.1-60.0 kPa 的范围内有信号响应,同时具有高稳定性和高信噪 比 (38 dB). 这些优势使其能够满足脉搏、心跳和 血压监测方面的各种要求.





图 8 压力传感器用于健康监测 (a)同时用商用检测设备和基于该压力传感器搭建的检测系统对指尖脉搏进行检测^[95]; (b)使 用该压力传感器检测 35 岁 (左)和 65 岁 (右)受试者得到的指尖脉搏波形^[95]; (c)基于摩擦电型压力传感器阵列制备的床单,小图 展示了它由导电纤维和中间的 PET 薄膜构成^[98]; (d)人的身体姿势和位置与对应的压力分布示意图 (左),受试者睡觉时不同区 域压力指数分布直方图 (右)^[98]; (e)晚上 23:00—早上 08:00睡眠期间活动次数的分时直方图和相应的睡眠质量报告^[98]

Fig. 8. Health monitoring: (a) Simultaneous fingertip-pulse wave monitoring using the intelligent arteriosclerosis monitoring system based on fingertip-contact pressure sensor and a commercial medical monitor^[95]; (b) fingertip-pulse waveforms of a 35-year-old participant (left) and a 65-year-old participant (right) ^[95]; (c) illustration of TENG -array-based smart textile. Inset is an enlarged view of one TENG unit of the smart textile^[98]; (d) graphical user interface of the human body's posture, position, and pressure distribution (left). Diagrams showing the press number distribution of a sleeper over an entire night (right)^[98]; (e) time-sharing histogram of active number during the sleeping period of 23:00 PM to 08:00 AM and the correspondingly generated sleep quality report^[98].

人的一生中大概有三分之一的时间都是在睡眠中度过,睡眠质量直接关系到人的身体和精神健康.睡眠质量较差容易导致睡眠失调、肥胖等疾病,它们是快节奏生活背景下威胁人们健康的潜在风险.对睡眠行为进行监测,可以判断睡眠质量并给疾病诊断提供参考.Lin等^[98]设计了一种可检测使用者睡觉姿势变化的床单.它分为两层,分别贴附了垂直交叉的导电纤维阵列.波浪形的PET 薄膜被夹在两层导电纤维之间,使其可以通过摩擦起电来实现实时的压力信号采集(图 8(c)).此外,这种

床单在用自来水清洗后,依然能够产生稳定的压力 响应信号,具有制备简单、适合家用、性能稳定等 优点.测试者身体姿势变化的程度和次数可以在一 定程度上反映睡眠质量.通过建立高度集成的数据 采集、处理和无线传输系统,对收集到的电信号进 行分析,可评估睡眠质量和健康状态 (图 8(d) 和 图 8(e)).

考虑到实时监测生理信号的设备要长期佩戴, 因此实现传感器和人体良好的相容性,让人们能够 更加舒适安全地穿戴是十分重要的.基于此,一些 研究提出了在织物当中放置传感器来实现生理信 号监测,这些功能性纺织品在下一代可穿戴电子和 生物医学领域具有广泛的应用前景. 例如 Min 等[99] 设计了一种电容型的传感织物,可以用于呼吸监测 系统. 这种织物由导电纺织品和聚酯材料制成,将 它放置在测试者的腹部,得到的模拟信号经 MP150 ADC 模数转换器转换为数字信号, 对使用 者的呼吸次数进行记录. 该工作为测量呼吸频率提 供了一种简单易行的方式. Liu 等^[100] 设计了一种 大面积的基于织物的压力传感器阵列,每一个阵列 单元有 14.4 kPa⁻¹ 的高灵敏度、2 Pa 的检测极限及 24 ms 的响应速度. 能够实现对手指弯曲、身体运 动及脉搏波的检测. 此外, 这种基于织物的传感器可 以实现个性化的图案设计,提升了美感.人的步态 模式可以在一定程度上反应人体健康状况,组织是 否受到损伤等,通过设计具有足底压力传感功能的 鞋垫,可以实时监测人体的运动信息和步态模式. 这种智能鞋垫从嵌入的压力传感器阵列中获取步 态信息,并无线传输到外部显示系统.通过与存储 的参考数据比较,可以确定使用者的步态模式[101].

5 展 望

虽然柔性压力传感器的发展历史不是很长,但 是这个领域迄今已经展现出极大的活力,一大批杰 出的科研工作者不断地探索传感器设计的思路和 理念,并推动传感器件和传感系统的未来产业化进 程. 几十年前, 硅材料让半导体技术得以蓬勃发展, 促进了信息产业的腾飞. 如今柔性电子材料正把我 们逐渐推向柔性电子时代. 近些年来, 新材料的使 用为柔性压力传感器的未来描绘了一幅更广阔的 蓝图. 例如应用含有动态可逆键的材料可以实现断 裂处的多次愈合,相比于添加愈合剂和催化剂的方 式更具有优势[102]. 这让压力传感器的使用寿命和 性能的稳定性大大提升. 某些材料具有良好的生物 兼容性并且可在生物体内降解,促进了柔性压力传 感器向人体内部植入的研究. 例如鲍哲南团队[103] 用聚癸二酸丙三醇酯作为介电层,金属镁作为电极 制备电容式传感器,可以在人体内降解,可有效减 少手术的次数. Li 等^[104]在聚 L-丙交酯-乙交酯 (poly(L-lactide-co-glycolide), PLGA) 薄膜中掺杂 金纳米棒,使降解过程变得可以调控,材料暴露在 近红外辐射下即可开始降解;除此以外,一些在压 力变化下呈现不同颜色的高分子,能更直观地反应 压力的大小,让数据的显示方式从图表化变为色彩 化. 例如 Chou 等 [94] 受到变色龙的启发, 将电致变 色高分子应用于柔性压力传感器, 仅通过视觉就能 感知到压力的变化;柔性压力传感器还向着自驱动 的方向在不断发展,这得益于摩擦电材料和压电材 料的应用[105-107];水凝胶和离子凝胶近些年的研究 热度不断升高,以离子作为传输电信号的介质将突 破传统的电子传导信号的模式,并实现器件和人体 或其他生命更友好的相容[108]. 未来, 柔性压力传感 器将在人工智能、健康监测、人机交互、物联网等 应用上拥有巨大的潜力. 然而, 目前柔性压力传感 器的发展依然面临着许多问题. 如在人体表皮电子 或者体内植入电子方面,电子器件如何进一步提高 和人体的生物相容性,如何具有更好的透气性、亲 肤性,以及自愈合能力;在机器人的应用上,如何 进行大面积传感器阵列的低成本制备,减少信号串 扰,提高空间分辨率和压力分辨率;在假肢的应用 上,如何将电子器件与人体神经接口相连,向使用 者传输来自环境的刺激信号等.此外,如何让传感 器在不同压力下对力的响应具有更好的线性度;压 力分辨率、空间分辨率、压力响应范围如何进一步 提升;各种性能之间如何更好地协调等都是需要关 注的问题.由于篇幅所限,上述问题未能一一阐述, 有兴趣的读者可以查阅近年来国内外研究进行了 解. 最后, 真挚地希望本篇综述能够给予读者对柔 性压力传感器更多的了解.

参考文献

- Wang Y, Wu X, Mei D, Zhu L, Chen J 2019 Sens. Actuators, A. 297 111512
- [2] Xu M, Gao Y, Yu G, Lu C, Tan J, Xuan F 2018 Sens. Actuators, A. 284 260
- [3] Wang Y, Chen J, Mei D 2020 Sens. Actuators, A. 307 111972
- [4] Mao R, Yao W, Qadir A, Chen W, Gao W, Xu Y, Hu H 2020 Sens. Actuators, A. 312 112144
- [5] Wang Y, Chao M, Wan P, Zhang L 2020 Nano Energy 70 104560
- [6] Wu Y, Karakurt I, Beker L, Kubota Y, Xu R, Ho K Y, Zhao S, Zhong J, Zhang M, Wang X, Lin L 2018 Sens. Actuators, A. 279 46
- [7] Shi Q, Zhang Z, Chen T, Lee C 2019 Nano Energy 62 355
- [8] Kumar A 2018 Manuf. Lett. 15 122
- [9] Hammock M L, Chortos A, Tee B C, Tok J B, Bao Z 2013 Adv. Mater. 25 5997
- [10] Yang T, Xie D, Li Z, Zhu H 2017 Mat. Sci. Eng. R. 115 1
- [11] Wan Y, Wang Y, Guo C F 2017 Mater. Today Phys. 1 61

- [12] Chen W, Yan X 2020 J. Mater. Sci. Technol. 43 175
- [13] Niu S, Matsuhisa N, Beker L, Li J, Wang S, Wang J, Jiang Y, Yan X, Yun Y, Burnett W J N E 2019 Nat. Electron. 2 361
- [14] Sankar S, Brown A, Balamurugan D, Nguyen H, Iskarous M, Simcox T, Kumar D, Nakagawa A, Thakor N 2019 *IEEE Sensors* Montreal, Canada, October 27–30, 2019 p1
- [15] Tee B C K, Chortos A, Berndt A, Nguyen A K, Tom A, McGuire A, Lin Z C, Tien K, Bae W G, Wang H, Mei P, Chou H H, Cui B, Deisseroth K, Ng T N, Bao Z 2015 Science 350 313
- [16] Zhao Z, Huang Q, Yan C, Liu Y, Zeng X, Wei X, Hu Y, Zheng Z 2020 Nano Energy 70 104528
- [17] Qi K, Wang H, You X, Tao X, Li M, Zhou Y, Zhang Y, He J, Shao W, Cui S 2020 J. Colloid Interface Sci. 561 93
- [18] Lee B Y, Kim J, Kim H, Kim C, Lee S D 2016 Sens. Actuators, A. 240 103
- [19] Ma L Q, Shuai X T, Hu Y G, Liang X W, Zhu P, Sun R, Wong C P 2018 J. Mater. Chem. C. 6 13232
- [20] Zhang X, Hu Y, Gu H, Zhu P, Jiang W, Zhang G, Sun R, Wong C P 2019 Adv. Mater. Technol. 4 1900367
- [21] Zhang Y, Hu Y, Zhu P, Han F, Zhu Y, Sun R, Wong C P 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 35968
- [22] Li H, Wu K, Xu Z, Wang Z, Meng Y, Li L 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 20826
- [23] Chen Y M, He S M, Huang C H, Huang C C, Shih W P, Chu C L, Kong J, Li J, Su C Y 2016 Nanoscale 8 3555
- [24] Narducci M, Yu Chia L, Fang W, Tsai J 2013 J. Micromech. Microeng. 23 055007
- [25] Shi H, Al Rubaiai M, Holbrook C M, Miao J, Pinto T, Wang C, Tan X 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1903020
- [26] Tolvanen J, Hannu J, Jantunen H 2017 IEEE Sens. J. 17 4735
- [27] Pruvost M, Smit W, Monteux C, Poulin P, Colin A 2019 npj Flexible Electron. 3 1
- [28] Wan S, Bi H, Zhou Y, Xie X, Su S, Yin K, Sun L 2017 *Carbon* 114 209
- [29] Luo Y, Shao J, Chen S, Chen X, Tian H, Li X, Wang L, Wang D, Lu B 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 17796
- [30] Cheng M Y, Lin C L, Lai Y T, Yang Y J 2010 Sensors (Basel) 10 10211
- [31] Bai N, Wang L, Wang Q, Deng J, Wang Y, Lu P, Huang J, Li G, Zhang Y, Yang J, Xie K, Zhao X, Guo C F 2020 Nat. Commun. 11 209
- [32] Pereira V, Castro Neto A, Peres N M R 2009 Phys. Rev. B.
 80 045401
- [33] Toriyama T, Sugiyama S 2002 J. Microelectromech. Syst. 11 598
- [34] Timsit R 1999 IEEE Trans. Compon. Packaging Technol. 22 85
- [35] Zhang H D, Liu Y J, Zhang J, Zhu J W, Qin Q H, Zhao C Z, Li X, Zhang J C, Long Y Z 2018 J. Phys. D: Appl. Phys. 51 085102
- [36] He Z, Byun J H, Zhou G, Park B J, Kim T H, Lee S B, Yi J W, Um M K, Chou T W 2019 *Carbon* 146 701
- [37] Tee B C, Wang C, Allen R, Bao Z 2012 Nat. Nanotechnol. 7 825
- [38] Choong C L, Shim M B, Lee B S, Jeon S, Ko D S, Kang T H, Bae J, Lee S H, Byun K E, Im J, Jeong Y J, Park C E, Park J J, Chung U I 2014 Adv. Mater. 26 3451
- [39] Pan L, Chortos A, Yu G, Wang Y, Isaacson S, Allen R, Shi Y, Dauskardt R, Bao Z 2014 Nat. Commun. 5 3002
- [40] Li Q, Jia Y, Yang X, et al. 2019 ACS Appl. Mater.

Interfaces 11 31

- [41] Pang C, Lee G Y, Kim T I, Kim S M, Kim H N, Ahn S H, Suh K Y 2012 Nat. Mater. 11 795
- [42] Park J, Lee Y, Hong J, Lee Y, Ha M, Jung Y, Lim H, Kim S Y, Ko H 2014 ACS Nano 8 12020
- [43] Park J, Lee Y, Hong J, Ha M, Jung Y D, Lim H, Kim S Y, Ko H 2014 ACS Nano 8 4689
- [44] Su B, Gong S, Ma Z, Yap L W, Cheng W 2015 Small 11 1886
- [45] Tian G, Deng W L, Gao Y Y, Xiong D, Yan C, He X B, Yang T, Jin L, Chu X, Zhang H T, Yan W, Yang W Q 2019 Nano Energy 59 574
- [46] Noh M S, Kim S, Hwang D K, Kang C Y 2017 Sens. Actuators A 261 288
- [47] Tolvanen J, Hannu J, Juuti J, Jantunen H 2018 Electron. Mater. Lett. 14 113
- [48] Min Gyu K, Woo Suk J, Chong Yun K, Seok Jin Y 2016 Actuators 5 5
- [49] Cherumannil Karumuthil S, Singh K, Valiyaneerilakkal U, Akhtar J, Varghese S 2020 Sens. Actuators, A. 303 111677
- [50] Kim H, Torres F, Wu Y Y, Villagran D, Lin Y R, Tseng T L 2017 Smart Mater. Struct. 26 085027
- [51] Dagdeviren C, Su Y, Joe P, Yona R, Liu Y, Kim Y S, Huang Y, Damadoran A R, Xia J, Martin L W, Huang Y, Rogers J A 2014 Nat. Commun. 5 4496
- [52] Kim H, Torres F, Villagran D, Stewart C, Lin Y R, Tseng T L B 2017 Macromol. Mater. Eng. 302 1700229
- [53] Yang Y, Pan H, Xie G Z, Jiang Y D, Chen C X, Su Y J, Wang Y, Tai H L 2020 Sens. Actuators A 301 111789
- [54] Chen Z F, Wang Z, Li X M, Lin Y X, Luo N Q, Long M Z, Zhao N, Xu J B 2017 ACS Nano 11 4507
- [55] Garcia C, Trendafilova I, Guzman de Villoria R, Sanchez del Rio J 2018 Nano Energy 50 401
- [56] Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L 2012 Nano Energy 1 328
- [57] Das P S, Chhetry A, Maharjan P, Rasel M S, Park J Y 2019 Nano Res. 12 1789
- [58] Zhao X, Chen B, Wei G, Wu J M, Han W, Yang Y 2019 Adv. Mater. Technol. 4 1800723
- [59] Ryu S, Lee P, Chou J B, Xu R, Zhao R, Hart A J, Kim S G 2015 ACS Nano 9 5929
- [60] Lipomi D J, Vosgueritchian M, Tee B C K, Hellstrom S L, Lee J A, Fox C H, Bao Z 2011 Nat. Nanotechnol. 6 788
- [61] Wang Z, Jiang R, Li G, Chen Y, Tang Z, Wang Y, Liu Z, Jiang H, Zhi C 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 22685
- [62] Gao J F, Li B, Huang X W, Wang L, Lin L W, Wang H, Xue H G 2019 Chem. Eng. J. 373 298
- [63] Tung T T, Karunagaran R, Tran D N H, Gao B S, Nag Chowdhury S, Pillin I, Castro M, Feller J F, Losic D 2016 J. Mater. Chem. C 4 3422
- [64] Xu F, Zhu Y 2012 Adv. Mater. 24 5117
- [65] Zhou J, Gu Y, Fei P, Mai W, Gao Y, Yang R, Bao G, Wang Z L 2008 Nano Lett. 8 3035
- [66] Muthukumar N, Thilagavathi G, Kannaian T 2016 High Perform. Polym. 28 368
- [67] Park H, Jeong Y R, Yun J, Hong S Y, Jin S, Lee S J, Zi G, Ha J S 2015 $ACS\ Nano$ 9 9974
- [68] Luo M Y, Li M F, Li Y Q, Chang K Q, Liu K, Liu Q Z, Wang Y D, Lu Z T, Liu X, Wang D 2017 Compos. Commun. 6 68
- [69] Luo C, Liu N S, Zhang H, Liu W J, Yue Y, Wang S L, Rao J Y, Yang C X, Su J, Jiang X L, Gao Y H 2017 Nano Energy 41 527
- [70] Jang H H, Park J S, Choi B 2019 Sens. Actuators A 286 107

- [71] Cho S H, Lee S W, Yu S, Kim H, Chang S, Kang D, Hwang I, Kang H S, Jeong B, Kim E H, Cho S M, Kim K L, Lee H, Shim W, Park C 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 10128
- [72] Zhang S, Wang F, Peng H, Yan J, Pan G 2018 ACS Omega 3 3014
- [73] Yoon S G, Park B J, Chang S T 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 36206
- [74] Lee P, Lee J, Lee H, Yeo J, Hong S, Nam K H, Lee D, Lee S S, Ko S H 2012 Adv. Mater. 24 3326
- [75] Liang J, Li L, Tong K, Ren Z, Hu W, Niu X, Chen Y, Pei Q 2014 ACS Nano 8 1590
- [76] Graz I M, Cotton D P J, Lacour S P 2009 Appl. Phys. Lett. 94 071902
- [77] Huang S, Liu Y, Zhao Y, Ren Z, Guo C F 2018 Adv. Funct. Mater. 29 1805924
- [78] Keplinger C, Sun J Y, Foo C C, Rothemund P, Whitesides G M, Suo Z 2013 Science 341 984
- [79] Yang C H, Suo Z G 2018 Nat. Rev. Mater. 3 125
- [80] Kang D, Pikhitsa P V, Choi Y W, Lee C, Shin S S, Piao L, Park B, Suh K Y, Kim T, Choi M 2014 Nature 516 222
- [81] Wang X, Zhang H, Dong L, Han X, Du W, Zhai J, Pan C, Wang Z L 2016 Adv. Mater. 28 2896
- [82] Ma M Y, Zhang Z, Liao Q L, Yi F, Han L H, Zhang G J, Liu S, Liao X Q, Zhang Y 2017 Nano Energy 32 389
- [83] Pan C F, Dong L, Zhu G, Niu S M, Yu R M, Yang Q, Liu Y, Wang Z L 2013 Nat. Photonics 7 752
- [84] Chen H, Miao L, Su Z, Song Y, Han M, Chen X, Cheng X, Chen D, Zhang H 2017 Nano Energy 40 65
- [85] Liang Z, Cheng J, Zhao Q, Zhao X, Han Z, Chen Y, Ma Y, Feng X 2019 Adv. Mater. Technol. 4 1900317
- [86] Kim J, Lee M, Shim H J, Ghaffari R, Cho H R, Son D, Jung Y H, Soh M, Choi C, Jung S, Chu K, Jeon D, Lee S T, Kim J H, Choi S H, Hyeon T, Kim D H 2014 Nat. Commun. 5 5747
- [87] Sim K, Rao Z, Zou Z, Ershad F, Lei J, Thukral A, Chen J, Huang Q A, Xiao J, Yu C 2019 Sci. Adv. 5 eaav9653
- [88] Kim J S, Lee S C, Hwang J, Lee E, Cho K, Kim S J, Kim D
 H, Lee W H 2020 Adv. Funct. Mater. 30 2070089
- [89] Liu H, Li M, Ouyang C, Lu T J, Li F, Xu F 2018 Small 14 1801711

- [90] Lei Z, Wu P 2018 Nat. Commun. 9 1134
- [91] Liao M, Wan P, Wen J, Gong M, Wu X, Wang Y, Shi R, Zhang L 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1703852
- [92] Ding H, Xin Z, Yang Y, Luo Y, Xia K, Wang B, Sun Y, Wang J, Zhang Y, Wu H, Fan S, Zhang L, Liu K 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1909616
- [93] Wu Y Z, Liu Y W, Zhou Y L, Man Q K, Hu C, Asghar W, Li F L, Yu Z, Shang J, Liu G, Liao M Y, Li R W 2018 Sci. Robot. 3 eaat0429
- [94] Chou H H, Nguyen A, Chortos A, To J W F, Lu C, Mei J, Kurosawa T, Bae W G, Tok J B H, Bao Z 2015 Nat. Commun. 6 8011
- [95] Meng K, Wu Y, He Q, Zhou Z, Wang X, Zhang G, Fan W, Liu J, Yang J 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 46399
- [96] Li X, Fan Y J, Li H Y, Cao J W, Xiao Y C, Wang Y, Liang F, Wang H L, Jiang Y, Wang Z L, Zhu G 2020 ACS Nano
- [97] Chen S, Wu N, Lin S, Duan J, Xu Z, Pan Y, Zhang H, Xu Z, Huang L, Hu B, Zhou J 2020 Nano Energy 70 104460
- [98] Lin Z, Yang J, Li X, Wu Y, Wei W, Liu J, Chen J, Yang J 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1704112.1
- [99] Min S D, Yun Y, Shin H 2014 IEEE Sens. J. 14 3245
- [100] Liu M, Pu X, Jiang C, Liu T, Huang X, Chen L, Du C, Sun J, Hu W, Wang Z L 2017 Adv. Mater. 29 1703700
- [101] Deng C, Tang W, Liu L, Chen B, Li M, Wang Z L 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1801606
- [102] Ying H, Zhang Y, Cheng J 2014 Nat. Commun. 5 3218
- [103] Boutry C M, Nguyen A, Lawal Q O, Chortos A, Rondeau Gagné S, Bao Z 2015 Adv. Mater. 27 6954
- [104] Li Z, Feng H, Zheng Q, Li H, Zhao C, Ouyang H, Noreen S, Yu M, Su F, Liu R, Li L, Wang Z L, Li Z 2018 Nano Energy 54 390
- [105] Jiang D, Shi B, Ouyang H, Fan Y, Wang Z L, Li Z 2020 ACS Nano 14 6436
- [106] Zhang P, Chen Y, Guo Z H, Guo W, Pu X, Wang Z L 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1909252
- [107] Wang F, Jiang J, Liu Q, Zhang Y, Wang J, Wang S, Han L, Liu H, Sang Y 2020 Nano Energy 70 104457
- [108] Xiao K, Wan C, Jiang L, Chen X, Antonietti M 2020 Adv. Mater. 32 e2000218

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Sensing mechanisms and applications of flexible pressure sensors^{*}

Hou Xing-Yu Guo Chuan-Fei[†]

(Department of Material Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China) (Received 26 June 2020; revised manuscript received 18 August 2020)

Abstract

As an emerging type of electronic devices, flexible pressure sensors have more advantages than rigid sensors in human-computer interaction, healthcare, and tactile sensing in robots. These advantages, however, require the materials to be thin and soft. For applications in human bodies, the sensor needs to be biocompatible and mechanically match the biotissue such that they can be conformable to the skin textures, or be implanted in the body. Sensitivity, response time, limitation of detection, and stability are basic properties to evaluate a pressure sensor. Recently, some other parameters of flexible pressure sensors including pressure response range, pressure resolution, space resolution, and stretchability have also been studied, enabling such devices to have a wider application prospect. This review introduces about the state of the arts of flexible pressure sensors in recent years, and is intended to discuss the sensing mechanisms, properties, and potential applications of flexible tactile sensors. At last, we talk about the future of flexible tactile sensors.

Keywords: flexible pressure sensor, wearable electronic device, tactile sensing, health monitoring PACS: 81.05.-t, 84.32.Ff, 84.32.Tt, 84.37.+q DOI: 10.7498/aps.69.20200987

^{*} Project supported by the Science Technology and Innovation Committee of Shenzhen Municipality, China (Grant Nos. JCYJ20160613160524999, JCYJ20170817111714314), the Guangdong Province Innovative and Entrepreneurial Research Team Program, China (Grant No. 2016ZT06G587), and the Centers for Mechanical Engineering Research and Education at MIT and SUSTech.

[†] Corresponding author. E-mail: guocf@sustech.edu.cn





Institute of Physics, CAS

柔性纤维状超级电容器的研究进展

张鑫 陈星 白天 游兴艳 赵鑫 刘向阳 叶美丹

Recent advances in flexible fiber-shaped supercapacitors Zhang Xin Chen Xing Bai Tian You Xing-Yan Zhao Xin Liu Xiang-Yang Ye Mei-Dan 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 178201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200159 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200159 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于收缩高密度碳纳米管阵列的柔性固态超级电容器

Flexible solid-state supercapacitors based on shrunk high-density aligned carbon nanotube arrays 物理学报. 2018, 67(2): 028201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20171855

基于中性水凝胶/取向碳纳米管阵列高电压柔性固态超级电容器 High-voltage flexible solid state supercapacitor based on neutral hydrogel/carbon nanotube arrays 物理学报. 2019, 68(10): 108201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182288

基于镍泡沫支撑的Co3O4纳米多孔结构的高性能超级电容器电极

Co3O4 mesoporous nanostructure supported by Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes 物理学报. 2017, 66(12): 128201 https://doi.org/10.7498/aps.66.128201

基于对苯二酚/碳纳米管阵列氧化还原增强固态超级电容器的研究

Redox-enhanced solid-state supercapacitor based on hydroquinone-containing gel electrolyte/ carbon nanotube arrays 物理学报. 2020, 69(12): 126101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200204

磁斯格明子的微磁学研究进展和应用

Research progress of micromagnetic magnetic skyrmions and applications 物理学报. 2018, 67(13): 137504 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180165

专题:柔性电子

柔性纤维状超级电容器的研究进展*

张鑫1) 陈星1) 白天1) 游兴艳1) 赵鑫1) 刘向阳2) 叶美丹1)3)†

1) (厦门大学物理科学与技术学院, 生物仿生及软物质研究院, 厦门 361005)

2) (新加坡国立大学理学院, 新加坡 119077)

3) (厦门大学九江研究院, 九江 332000)

(2020年1月24日收到; 2020年2月13日收到修改稿)

随着柔性电子产品的不断发展,纤维状超级电容器 (fiber-shaped supercapacitors, FSCs) 凭借其重量轻、体积可控、弯曲拉伸性能好、可编织等优点引起了广泛关注.FSCs 凭借着独特的一维纤维结构,可以与其他 各类用电器件和发电器件等复合成多功能集成柔性电子器件,在可穿戴电子织物领域有着巨大的应用前景, 被人们寄予了厚望.本文叙述了 FSCs 的最新进展,首先介绍了不同的纤维基底并分析了各自的优缺点;接 着,总结了用于 FSCs 的碳材料、金属氧化物、金属硫化物、导电聚合物和混合纳米复合材料等电极材料,通 过分析不同电极材料之间的区别和特性,表明不同的电极材料适用于不同用途的 FSCs;然后,总结了 FSCs 在与其他元器件复合形成集成器件方面的应用,包括与一般用电器件、传感器、其他光电转化等发电器 件集合成复合器件并应用到实际场景;最后,通过总结近年来 FSCs 研究所取得的成果,概述该领域当前面临 的挑战,针对性地提出了目前 FSCs 发展的瓶颈和问题,并提出了对未来发展方向的设想和建议.

关键词:纤维状,超级电容器,基底,材料,应用 PACS: 82.47.Uv, 84.60.Ve, 61.46.-w, 85.85.+j

DOI: 10.7498/aps.69.20200159

1 引 言

随着科学技术的进步和社会的发展,能源危机 问题越来越引起人们的关注.近年来,各种新能源 设备,如钙钛矿太阳能电池、染料/量子点敏化太 阳能电池、锂离子电池和超级电容器等蓬勃发展. 其中,超级电容器由于其快速充放电性能、高功率 密度、长循环寿命和卓越的可逆性而受到广泛研 究^[1,2],相关研究工作数量逐年上升(图1).此外, 随着人们生活水平的提高,可穿戴、可弯曲、可折 叠、甚至可拉伸的电子产品受到了愈来愈多的青 睐^[3,4].伴随着柔性电子产品的发展,迫切需要开发 相匹配的轻量化、柔性、可穿戴的储能设备,因此 柔性电源的开发越来越受重视^[5].超级电容器 (supercapacitors, SCs) 作为一种储能器件, 具有体 积可控、结构可变形、安全可靠等特点, 可广泛应 用于便携式集成功能电子产品的各种大功率电源 中^[6-9]. 与传统电容器、锂/钠/镁离子电池等相比, SCs 具有更高的功率密度、更快的充电速率、更长



图 1 近 10 年来 SCs 文章数量

* 福建省自然科学基金面上项目(批准号: 2017J01026)和厦门大学校长基金(批准号: 20720180012)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mdye@xmu.edu.cn

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

http://wulixb.iphy.ac.cn

Fig. 1. Numbers of articles on supercapacitors in the past decade.

的循环寿命^[10-14]. 最重要的是, SCs 凭借基底的多 样性可以实现储能器件的柔性、可编织性、可穿戴 性, 作为柔性可穿戴电子产品的储能器件展现出巨 大的优势^[15-17]. 到目前为止, 不同类型的可穿戴 SCs 与其他的各类可穿戴器件的复合促进了柔性 SCs 向柔性、可编织、可穿戴、可拉伸、亲肤等方面 发展^[18].

根据 SCs 的不同储能方式, 可将其主要分为 三类: 双电层 SCs、赝电容 SCs 和混合型 SCs^[19]. 双电层 SCs 的工作原理是基于电荷以静电方式存 储在两个电极界面形成的双电层中^[20]; 赝电容 SCs 的工作原理是通过电极和电解质的可逆氧化 还原反应的电荷转移来存储能量^[21](图 2), 混合型 SCs 是双电层 SCs 和赝电容 SCs 的组合. 电极材 料也是影响 SCs 性能的主要因素之一. 研究者们 已经尝试了许多材料, 例如 RuO₂^[22], MnO₂^[23], MoS^[24], MnS^[25], ZnO^[26], Co₃O₄^[27], CoS^[28]等. 这 些材料因法拉第氧化还原活性高、原料种类繁多和 环境友好而被广泛用作电极材料^[29].



图 2 SCs 储能工作机理示意图 Fig. 2. Schematic diagrams of the working mechanism of supercapacitors.

此外,根据 SCs 的基底材料,可以将其主要分为三维平面状 SCs、二维薄膜状 SCs 和一维纤维状超级电容器 (fiber-shaped supercapacitors, FSCs),如图 3 所示.虽然这些类型大部分都是柔性和可弯曲的,但 FSCs 可以实现更强的弯折能力和一维结构优异的可编织性.平面状 SCs 透气性差,限制了其在可穿戴电子设备中的应用.虽然 FSCs 基底本身也不具有良好的透气性,但是 FSCs 本身具有网状结构或可以编织成透气的织物,所以在可穿戴织物电子设备中具有巨大的应用前景^[30,31].此外,纤维状结构具有更大的活性物质比表面积和更好的

电化学性能^[32]. FSCs 有不同的组装方式, 可以根 据组装结构将 FSCs 其进一步划分为平行电极 FSCs、螺旋电极 FSCs 和同轴电极 FSCs^[10,33-38] (图 3). 顾名思义, 第一种结构是将正极和负极并 排放置,然后在二者之间添加导电电解质.两个纤 维电极应避免直接接触以防短路. 如果电解质是液 体,则该器件需要严格的封装过程以防止泄漏.虽 然具有平行结构的 SCs 结构灵活, 电化学性能良 好,但由于电极平行排列,活性材料的接触面积小, 利用率较低,导致器件电容较小.第二种缠绕结构 是通过旋转将两个纤维电极扭曲缠绕在一起而得 到的,通常需要在每个纤维电极的表面预涂固态电 解质以防止短路. 这种缠绕的结构展现出与织物纤 维相似的结构.因此, 缠绕结构的 FSCs 适用于可 穿戴、可编织方面的应用. 第三种是同轴结构, 通 常把一根纤维电极用作电芯,然后依次将隔膜或凝 胶电解质和另一根电极包裹在电芯纤维周围. 此类 器件展现出类似壳核的结构,所有结构共享同一根 轴. 另一种制备方法是通过逐层堆叠然后卷成纤维 形状的过程来实现,在一定意义上这种方法制备的 纤维器件类似于平面器件的夹层结构. 与同轴结构 相比,并列和缠绕结构在易于制备操作和直径大小 可调节方面显示出优越性,具有大规模生产的巨大 潜力. 但是两个纤维电极之间的有效界面面积和活 性材料的质量负荷相对较低,这影响了器件的能量 和功率密度. 另一方面, 同轴结构在电极之间提供 了更大、更紧密和更有效的界面区域,从而有利于 高活性材料的质量负载,以及更稳定的结构以承受 可重复的变形. 然而, 精确控制多层纤维的大长径 比仍然具有挑战性,同时灵活性也受到限制,从而 严重限制了器件生产的可扩展性^[39].



图 3 SCs 类型分类示意图

Fig. 3. Schematic diagrams of different types of supercapacitors.

2 纤维状超级电容器的结构

2.1 FSCs 的基底

SCs 的基底种类多种多样, 至今使用的基底主要有碳基纤维^[40-42]、聚合物纤维^[15,16,43]、各类金属纤维 (如镍丝^[44]、不锈钢丝^[45]等)、水凝胶纤维^[46], 尼龙纤维^[47]、头发丝^[48]等.不同的基底有不同特 点, 各有优点和缺点 (表 1), 其中碳基纤维是 FSCs 领域应用范围最广的柔性纤维基底.

全碳基材料 FSCs 主要包含碳纳米管 (carbon nanotube, CNT)、石墨烯和其他碳基 FSCs, 因具 有功率密度高、充放电速率快、循环寿命超长和安 全可靠的特点,所以在FSCs领域具有巨大的潜力. 其中,石墨烯材料具有低成本、易功能化和结构多 样化等优点而极具发展前景. 然而,由于强π-π相 互作用,石墨烯片在石墨烯纤维中的重新堆叠导致 其比表面积比石墨烯理论比表面积小得多[49,50],极 大地减小了系统中离子相互作用的有效表面积,从 而阻碍了离子运输和存储. 研究中一般会通过将石 墨烯与其他碳质材料(即炭黑、CNT等)混合来提 高纤维的空隙或添加其他导电聚合物等来修饰以 提高其电容[43,50,51]. 同样, 掺杂各种导电聚合物的 方法也适用于提高其他全碳基材料基底 FSCs 的 电容[52,53]. 虽然碳基材料性能优异, 但是其延展性 差、成本高、制备工艺复杂的缺点制约了其作为基 底材料的大范围量产.

聚合物纤维具有良好的延展性和拉伸性能,通 过掺杂其他金属或碳元素可以提高其基底电导率 和 SCs 的电容.最常见的制备聚合物纤维的方法 是湿法纺丝法.Wang 等^[43]通过湿法纺丝法制备 出了全固态聚合物 FSCs,这种 FSCs 有着高电导 率、强拉伸性能,并且制备出了无需金属丝的 SCs, 可以为 LED 灯泡和电子手表供电. Zhang 等^[16]利 用衣服的聚酯纤维做基底,制备出了成本低、稳定 性高、体积电容高的 FSCs. 还有研究者将镀银尼 龙用做基底,在其上沉积 Ti₃C₂T_x纳米片,制备出 了 FSCs,同样有着良好的机械灵活稳定性和循 环性^[47].

金属丝基底具有成本低廉、制备简单、机械强 度高、电导率高等优点.而其他的纤维基底或者造 价高,不利于大规模生产,或基底本身不导电而需 要其他工序沉积或添加导电层,导致基底制备工艺 复杂、器件循环稳定性差.金属丝纤维由于自身具 有良好的导电性而避免了这些困难,并且直接在金 属丝上进行水热原位生长反应或电沉积反应都更 加方便.金属丝大都具有良好的机械强度、拉伸强 度高,并且具有可塑性,可以将其弯曲成螺旋弹簧 状,进而制备具有拉伸性能的FSCs^[45].

许多导电聚合物 (例如聚乙炔、聚苯胺、聚吡 咯和聚噻吩等),由于其强大的 π-π 共轭结构而具 有自身固有的导电性^[54]. 通过将这些共轭链与含 有多个结合基团的分子交联,研究出了导电聚合物 水凝胶[55],显示出水凝胶和有机导体的协同优势. 导电聚合物水凝胶的特殊三维网络纳米结构和良 好的电导率使其成为应用广泛的材料,例如能量存 储、催化、传感器等[56,57]. 到目前为止, 人们认为通 过引入交联剂和掺杂剂有利于改善导电聚合物的 电化学性能. Li 等^[46] 制备了氧化石墨烯和导电聚 合物水凝胶结合形成的三维纳米导电聚合物/石墨 烯水凝胶,组装成的 FSCs 有着非常良好的形变能 力和电容稳定性.导电聚合物水凝胶作为 FSCs 基 底的优势是具有很好的拉伸形变能力,便于组装全 固态器件,但其在空气中易脱水、体积电容偏低等 缺点仍然是导电聚合物水凝胶基底需要解决的 问题.

此外,随着各种电极材料制备方法的发展,新 工艺可使得自身不具有导电能力的纤维材料经过 磁控溅射、电沉积、真空蒸镀等方法变成导电基底,

表 1 不同类型纤维基底的优缺点

Table 1. Advantages and disadvantages of different fiber substrate	isadvantages of different fiber substrates.
--	---

基底	优点	缺点
碳基纤维	功率密度高、充放电速率快、循环寿命长	延展性差、成本高、制备工艺复杂
聚合物纤维	延展性和拉伸性能优异	电容低、循环性差
金属纤维	成本低廉、制备简单、机械强度高、电导率高	柔韧性、拉伸性能较差
水凝胶纤维	良好的拉伸形变能力	空气中易脱水、电容较低
尼龙纤维等	来源广泛易制备、部分纤维有拉伸性能	电容和循环性较差

因此越来越多的纤维基底材料被开发出来. Liu 等^[48] 在人类头发丝上电沉积镍使之具有导电性, 再添加 氧化石墨烯等电极活性材料, 制备出了以头发为基 底的 FSCs. 人类头发是一种具有独特化学成分的 天然纤维, 具有高抗拉强度、高弹性回复、降解慢 的特点. 此外, 其表面具有大量的官能团, 这些官 能团有利于其他成分的结合或装配, 从而具有一些 新的理化性质^[58]. 这些独特的性质使头发成为一 种优异的柔性纤维基底材料. 但是头发自身不能直 接用来做集流体基底, 所以需要做进一步处理. 如 今在非导电纤维基底上进行进一步的导电处理也 为纤维超级电容的基底提供了更多的选择.

2.2 FSCs 的电极材料

SCs 的电极材料通常包括碳材料、金属氧化物、金属硫化物、导电聚合物和混合纳米复合材料. 开发新型电极材料是提高超级电容器电化学性能最直接、最有效的方法.研究者长期致力于合成新型电极材料或通过各种物理和化学方法优化电极材料.

2.2.1 碳材料

前文介绍过 SCs 根据储能方式可以分为三类,

其中双电层 SCs 的工作原理是基于电荷以静电形 式存储在两个电极的界面形成的双电层中.因为电 荷储存在电极/电解质界面上,这跟电极材料与电 解质离子接触的有效表面积和介孔数量密切相关. 因此,具有良好的导电性 (10⁴—10⁵ S/cm)、高比表 面积 (1240—2200 m²/g)、独特的多孔结构的碳材 料得到了广泛的研究^[59,60].至今,已有多种碳材料 被用于 FSCs,包括活性炭、单壁 CNT 和多壁 CNT、 有序介孔 CNT、石墨烯等.

Zou 等^[61]利用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)方法在碳纤维上沉积 CNT,如 图 4 所示. 生长在单一碳纤维上的三维多孔 CNT 海绵层具有宏观厚度 (可达几毫米),形成了 CNT 包覆碳纤维的整体结构. 此外,多孔导电的 CNT 海绵层还可以作为引入活性材料的模板,以制备高 性能的固态 FSCs 和纤维型锂离子电池. 这些具有 宏观 CNT 层厚度的 CNT 碳纤维复合结构在复合 材料和柔性储能纺织品等领域有许多潜在的应用.

Zheng 等^[62] 通过一种简便、经济有效的高温 碳化湿纺/浸涂方法制备出了基于包芯结构的石墨 烯 (SG-CPF@GF), 这是一种包含 88%—97% 微 孔、0—8.3% 中孔和 1.9%—4.2% 大孔的分层多孔



图 4 (a) CVD 工艺的示意图,其中在碳纤维基板上生长了多孔 CNT 海绵层; (b) 单一的碳纤维和在 CVD 之后生长的直径为 7.2 mm 的 CNT@碳纤维的照片; (c) 三种直径分别为 0.51, 1.20 和 3.64 mm 的 CNT@碳纤维的照片; (d) CNT@碳纤维的圆形横 截面和留在横截面或纤维表面的水滴的照片; (e) 乙醇渗透和蒸发后, CNT@碳纤维收缩的照片,以及打结的收缩纤维^[0]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of the CVD process in CNT fiber: (b) photographs of a single CF before CVD and CNTs@CF fiber after CVD with diameter of 7.2 mm; (c) photographs of CNTs@CF fibers with diameters of 0.51, 1.20, and 3.64 mm; (d) photos of the cross sectional view and water droplets on cross section and surface of CNTs @CF fiber; (e) photos of a CNTs@CF fiber shrink-ing after ethanol infiltration and evaporation, and a knotted shrunk fiber^[61].

结构的全碳材料 (图 5(a)). 通过添加小尺寸氧 化石墨烯调节出富含微孔的比表面积 (最大 416.4 m²/g)和孔径分布 (微孔/中孔比),可以增强 面积比电容和倍率能力.实验发现分层多孔微孔结 构和高电导率协同影响这些石墨烯包芯复合结构 电极的电化学性能. 组装后的 FSCs 具有出色的循 环稳定性和优异的柔韧性.

2.2.2 金属氧化物和硫化物电极材料

金属氧化物和硫化物是作为 SCs 的另一种重要的高性能电极材料.具有金属氧化物/硫化物电极的 SCs 通常被归类为赝电容 SCs 或混合型 SCs. 赝电容 SCs 的能量存储来自活性材料表面上活性 物质快速可逆的氧化还原反应产生的电子转移,从 而使得赝电容 SCs 的电容和能量密度比传统碳基 电极的双电层 SCs 高得多.

2011年, Wang 等^[63] 制备出金属氧化物作为 电极材料的 FSCs. 使用水热法生长的氧化锌纳米 线 (nanwires, NWs) 均匀地排列在柔性塑料线和 凯夫拉纤维的基底上 (图 5(b) 和图 5(c)), 展示出 金属氧化物电极材料 FSCs 在可穿戴/可编织方面 巨大的应用前景. Zhang 等^[41] 利用简单方便的 电化学沉积法在氧化碳纳米管纤维 (O carbon nanotube fiber, OCNTF) 上制备了 MnO₂, 用水热 法在 CNTF 上制备了 MoS₂(图 6(a)—(d)); 然后用电 机将正负极纤维同时缠绕在弹性纤维基底上, 制备



图 5 (a) 制备 SG-CPF@GF 电极和组装的 FSCs 示意图^[62]; (b) FSCs 示意图; (c) 塑料线上纳米线阵列的扫描电子显微镜 (SEM) 图像^[63]

Fig. 5. (a) Schematic diagrams of the fabricating process for SG-CPF@GF electrodes and FSCs^[62]; (b) schematic of the fiber-based supercapacitor; (c) SEM image of the NWs in a plastic wire^[63].

出了具有出色拉伸弹性性能的 FSCs (图 6(e)—(h)). 该器件的比电容为 278.6 mF/cm²,能量密度为 125.37 µW·h/cm²,并且在以 100%的应变拉伸 3000 个循环后,仍然保留了 92%的电容.其出色 的拉伸性能在可穿戴能源器件方面有巨大的优势. Yue 等^[64]利用电化学沉积的方法在活化石墨纤维 上制备了层状镍钴双氢氧化物和 FeOOH 分别作 为 FSCs 的正负电极.由于形成了碳氧金属键,活 化石墨纤维上的氧官能化碳可以与层状镍钴双氢 氧化物和 FeOOH 牢固结合,这有助于建立快速的 电子传输路径和通畅的离子传输通道.用上述电极 制备的非对称 FSCs 达到了 130 W·h/kg 的能量密 度.另外,制备的非对称 FSCs 具有良好的循环稳 定性 (10000 次循环后 90% 的电容保持率),并且 用组装好的非对称 FSCs 成功点亮了 LED 灯泡.

众多的金属化合物半导体中, WO₃ 由于其高 电导率 (10⁻⁶—10¹ S/cm)、可快速离子插入的结晶 相和优异的电化学性能而适合用作赝电容 SCs 的 电极材料^[65].此外,因为六方三氧化钨 (h-WO₃) 具 有三个可能的位点和一维六边形管道结构,所以可 以容纳大量电解质离子,并能为电子和离子的移动 提供快速通道.为了提高 WO₃ 的电容性能,一方 面可以制备具有不同纳米结构的 WO₃ 纳米材料^[66,67]; 另一方面,在集流体上直接生长 WO₃ 纳米材料也 是降低界面电阻并增强导电性能的有效方法.通 常, WO₃ 电极的制造过程分为两个步骤:首先,通



图 6 (a) OCNTF 的制造过程示意图; (b) 原始 CNTF 的 SEM 图像; (c) OCNTF 的 SEM 图像; (d) PEDOT:PSS@OCNTF 的 SEM 图像; (e) FASC 的制备示意图; (f) 伸缩式 FASC 的结构示意图; (g) 可拉伸 FASC 的横截面结构; (h) 将 CNT 纤维包裹在弹性纤维周围^[41]

Fig. 6. (a) Schematic of the fabrication process of the OCNTF; (b) SEM images of pristine CNTF; (c) SEM images of OCNTF; (d) SEM image of PEDOT:PSS@OCNTF; (e) schematic of the fabrication process of the FASC; (f) the structure of the stretchable FASC; (g) schematic of the stretchable FASC; (h) wrapping the CNT fibers around an elastic fiber^[41].

过某种方法制备 WO₃ 纳米颗粒; 然后, 将 WO₃ 纳 米颗粒与乙炔黑和聚合物混合以整合到集流体上. 传统的制备工艺复杂且容易引入杂质.为了避免这 个问题, 解决方法是直接在集流体上制备不同纳米 结构的 WO₃. Wu 和 Yao^[68] 用水热法在碳纤维上 制备了 WO₃ 纳米管作为电极材料, 所制得的 SCs 在 3 mA/cm² 的电流密度下具有 2575 mF/cm² 的面积电容, 在 6000 次循环后保持了 85.1% 的电 容容量. 所以如何在集流体上直接制备出具有优异 性能的不同微观纳米结构的电极材料是未来的发 展方向之一.

近年来, 三元金属氧化物作为一种低成本的赝 电容性材料也受到了广泛的关注. Zhang 等^[69] 利用水热法在 CNTF 上制备出了三维均匀排列 的分层锌钴氧化物纳米线和氢氧化镍纳米片 (ZNCO@Ni(OH)₂)的核壳复合结构 (图 7(a)--(d)). 得益于其较高的电极导电性以及锌钴氧化物和超 薄氢氧化镍纳米片的良好协同作用,制成的 FSCs 具有 2847.5 F/cm³(10.678 F/cm²)的高电 容.同时在 CNTF 上涂覆氮化钒作为另一个电极, 然后凭借马达将两个电极缠绕在一起制备出了非 对称结构的 FSCs, 如图 7(e)—(i) 所示, 整个器件 实现了 94.67 F/cm3(573.75 mF/cm2) 的高比电容 和 33.66 mW·h/cm³(204.02 µW·h/cm²) 的高能量 密度,并且展现出良好的抗弯折能力和稳定性. Sun 等^[42]利用简单的水热法在 CNTF 上直接生长 蒲公英状的钼酸镍钴三氧化钼 (MNCO) 纳米线阵 列(图 8(a)和图 8(b)).由于独特的三维纳米结构、 高电导率和出色的赝电容特性,在1mA/cm²电流 密度下,该纳米线阵列电容达到了 490.7 F/cm³ (1840 mF/cm²),并与另一根涂覆氮化钒的碳纤维 缠绕在一起组装了非对称结构 FSCs(图 8(c)).器 件展示出 62.3 F/cm³(233.7 mF/cm²) 的电容以及 超过 22.2 mW·h/cm³(83.1 mW·h/cm²)的能量密 度.此外,它还具有出色的柔韧性,弯曲 3500 次后 电容保持率保持在 90.2%, 这些都展示出碳纤维基 底复合金属氧化物的 FSCs 在可穿戴柔性器件方 面的巨大应用前景.

过渡金属硫化物是高效的赝电容类型电极材料,因为它们比相应的金属氧化物材料具有更高的电导率、更好的电化学性能以及机械和热稳定性^[70,71]. 与单金属硫化物相比,双金属硫化物显示出更丰富的氧化还原反应和更快的电子传导速度,从而能明

显增强电化学活性[72]. 此外,由于在阴离子交换反 应过程中带隙较小,双金属硫化物也显示出优于双 金属氧化物的电化学性能,从而实现了更快的电子 传输速度^[73]. 例如许多研究报告称, NiCo₂S₄的电 容比单个金属硫化物 (如 NiS 和 CoS) 更高, 其电 导率至少比 NiCo2O4 高 100 倍 [74,75]. 双金属硫化 物有望通过添加一种金属元素而对氧化还原反应 产生协同作用[76]. 基于这些研究, 推断三金属硫化 物具有更好的电导率和电化学性能. Wang 等[77] 通过简单的水热法在 CNTF 上制备了多孔锰镍钴 硫化物 (MNCS) 三脚架纳米管阵列 (图 9(a)-(d)). 由于多孔锰镍钴硫化物的高电导率和更丰富的氧 化还原反应, 电极的电容达到了 2554.5 F/cm³, 并 且和另一根涂覆氮化钒的 CNTF 相互缠绕组装了 非对称 FSCs (图 9(e)—(h)). 器件的体积电容为 147.3 F/cm³, 能量密度为 52.4 mW·h/cm³, 高于 其他类似器件的报道.

2.2.3 导电聚合物电极材料

导电聚合物由于相对较高的理论容量 (100— 140 mA·h/g) 而吸引了许多学者研究其作为柔性 SCs 活性材料^[78] 的可行性,同时导电聚合物的生 物相容性、宽电压范围以及出色的充放电可逆循环 稳定性等优点也引起了广泛关注^[79-82].导电聚合 物通常既可以用做电极材料又可以作为基底材料, 所以导电聚合物 FSCs 通常可以做成全固态多合 一的整体器件,这有效避免了导电基底和电极材料 间的结合性和稳定性问题.经过广泛研究的导电聚 合物,其中聚吡咯 (PPy)、聚苯胺 (PANI) 和聚噻 吩 (PTP) 是制造柔性 SCs 的最有潜力和希望的选择.

Wang 等^[15]利用导电聚合物的多合一纤维电极制成了有很好拉伸性能的 FSCs. 这种多合一纤 维是通过湿法纺丝导电聚合物聚 (3,4-乙烯二氧噻 吩):聚 (苯乙烯磺酸盐)(PEDOT: PSS)制成. 通过 对纺丝后得到的纤维进行硫酸处理,导电聚合物纤 维达到了 112.7 MPa 的高拉伸强度和 1771.8 S/cm 的高电导率.通过将导电聚合物纤维缠绕在弹性 基底上,制备出了全固态的对称性 FSCs (图 10). 器件具有较高的面积和体积能量密度 (分别为 8.3 µ·h/cm²和 6.6 mW·h/cm³)、较高的面积和体 积功率密度 (分别为 400 µW/cm²和 320 mW/cm³) 和稳定的循环性能 (5000 次循环后电容保持率达 89%),并且凭借导电聚合物纤维的高导电性还可



图 7 (a) 在 CNTF 上制备 ZNCO@Ni(OH)₂NWA 的示意图; (b), (c) ZNCO NWAs/CNTF 在不同放大倍数下的 SEM 图像; (d) ZNCO@Ni(OH)₂NWAs/CNTF 的SEM 图像; (e) CFASC 的横截面结构; (f)将 VN@C NWA / CNTS 包裹在ZNCO@Ni(OH)₂NWAs/CNTF/KOH-PVA 的周围; (g) 以 25 mV/s 的恒定扫描速率在不同的工作电压下测量的组装 CFASC 的循环伏安 (CV) 曲线; (h) 以 9 mA/cm² 的电流密度在 0.4—1.6 V电压下的 CFASC 的恒电流充放电 (GCD) 曲线; (i) 根据在 9 mA/cm² 下获得的 GCD 曲线计算的面积比电容和能量密度^[69]

Fig. 7. (a) Schematic of the ZNCO@Ni(OH)₂NWAs on a CNTF; (b), (c) SEM images of ZNCO NWAs/CNTF at different magnifications; (d) SEM image of ZNCO@Ni(OH)₂NWAs/CNTF; (e) cross-sectional structure of the CFASCs; (f) wrapping VN@C NWAs/CNTS to the ZNCO@Ni(OH)₂NWAs/CNTF/KOH-PVA; (g) CV curves of CFASCs at a scan rate of 25 mV/s with different operating voltages; (h) GCD curves of the CFASCs at a current density of 9 mA/cm² at voltages from 0.4 to 1.6 V; (i) areal specific capacitance and energy density calculated based on the GCD curves obtained at 9 mA/cm^{2[69]}.

以不使用金属线连接而将多个 FSCs 串联, 方便地 制备了可拉伸的串联 FSCs 组件. 8 个串联组成 的 FSCs 组件达到了 12.8 V 的高电压输出, 具有 3520 μ5/cm² 的功率密度、41.1 μW·h/cm² 的能量 密度和高达 400% 的拉伸性, 并且没有明显的电容 衰减. 这些出色的性能和新颖的设计为未来制备可 穿戴、可编织、可拉伸的能源器件提供了可行方案. Cai 等^[43] 通过同轴湿法纺丝技术制备了由三 元芯 (石墨烯/CNT/ PEDOT: PSS) 和羧甲基纤维 素 (sodium carboxymethyl cellulose, CMC) 护套组 成的新型三元结构同轴 FSCs, Graphene/CNTs/ PEDOT:PSS@CMC(GCP@CMC), 如图 11 所示.



图 8 (a), (b) 在碳纳米管上不同放大倍数下的蒲公英样 MNCO NWAs 的 SEM 图像; (c) FASC 器件制备过程的详细示意图^[42] Fig. 8. (a), (b) SEM images of dandelion-like MNCO NWAs on CNTF at different magnifications; (c) schematic of the fabrication process of FASC^[42].

在此三元核中,石墨烯作为双电层电容器材料可 以用于电子传输和离子吸附,石墨烯片之间的 CNT 有望促进电解质离子的扩散. 引入导电聚合 物 PEDOT: PSS 可以贡献额外的赝电容来提高器 件的能量密度.此外, PEDOT: PSS 的 PSS 链段 与水具有良好的相容性,可以优化电极的润湿性, 对于电解质离子扩散是有益的. CMC 护套具有离 子导电性,也具有电绝缘性,可防止电极短路,同 时允许电解质离子的传输.因此,由此纤维制备的 FSCs 组成的电极应尽可能紧密地缠绕在一起,将 有助于提高器件的电容性能. 组装后的 FSCs 达到 了高达 396.7 mF/cm² 的面电容,并具有良好的倍 率能力 (1.0 mA/cm² 时的电容保持率为 71.8%). 此外,在5000个电荷放电循环中电容没有明显的 衰减. Yang 等^[83] 通过液相还原方法在室温下制备 了聚吡咯@羟基氧化钴/纤维素纤维复合电极.羟 基氧化钴的引入不仅提高了电极的导电性,而且还 提高了电化学性能.一方面,金属钴引入到纤维素 纤维基复合材料中,为电子快速传输提供了途径; 另一方面,在室温下合成的材料的结晶度相对较 低,因此该材料具有大量的晶体缺陷,这有利于电 子和离子的传输.所以该方法大大提高了 FSCs 的 电化学性能和循环稳定性.最终制备出的器件在 0.2 A/g下获得的最高比电容达到 571.3 F/g.此 外,该器件还显示出较高的循环稳定性 (1000 次循 环后电容容量为 93.02%).

然而,直接使用导电聚合物作为单一电极材料 在循环过程中稳定性有限,并会导致电化学性能下 降^[78].因此,目前针对 FSCs 的导电聚合物的研究 工作正朝着由多种类型的碳材料或其他材料制成 的混合复合材料的方向发展.

2.2.4 其他复合电极材料

如上所述,一方面,碳材料具有导电性优异、 重量轻、易于处理、成本低以及热和化学稳定性好 的特点;另一方面,赝电容类型的电极材料(如金 属氧化物/硫化物或导电聚合物)比碳材料具有更 高的电容和能量密度.然而,金属氧化物/硫化物 和导电聚合物通常导电性相对较差,导致其电子传 输速度较低,所以很多研究采用复合材料作为电极 材料.通常复合材料能同时利用碳基材料(优异的 导电性等)和金属氧化物/硫化物或导电聚合物基



图 9 (a)—(c) 在 CNTF 上生长的 MNCS NTAs 的不同放大倍数 SEM 图像; (d) 在 CNTF 上生长的 MNCS 三脚架结构纳米管阵 列的示意图; (e) FASC 设备的示意图; (f) 在 30 mV/s 的恒定扫描速率下, FASC 器件在不同工作电压下的 CV 曲线; (g) 在 2 mA/cm² 的电流密度下,在 0.4—1.6 V 的不同电压下收集的 FASC 装置的 GCD 曲线; (h) 根据 2 mA/cm² 下获得的充放电曲线 计算出的比电容和能量密度^[77]

Fig. 9. (a)–(c) SEM images of MNCS NTAs on CNTFs at different magnifications; (d) schematic of MNCS multi-tripod NTAs grown on CNTFs; (e) schematic of the FASC device; (f) CV curves of the FASC device at a scan rate of 30 mV/s with different operating voltages; (g) GCD curves of the FASC at a current density of 2 mA/cm² from 0.4 to 1.6 V; (h) areal specific capacitance and energy density calculated based on GCD curves obtained at 2 mA/cm²[77].



图 10 (a) PEDOT-S:PSS 纤维经硫酸处理后的结构重排机理示意图; (b) 基于 PEDOT-S: PSS 制备组装串联 FSCs (T-SFSS)的 示意图; (c) T-SFSS 点亮 USB 灯的照片, 插图是显示 USB 灯通过两根扭曲的 PEDOT-S: PSS 纤维与 T-SFSS 连接的照片; (d) 由 三个串联的 SFSS 组成的 T-SFSS 的照片, 以五个发光二极管 (LED) 点亮标志缩写; (e), (f) 由三个相连的 T-SFSS 织成的织物供 电的电子手表的照片, 每个都由三个基于 PEDOT-S: PSS 纤维串联的 T-SFSS 组成; (g) 由两个 SFSS 串联组成的 T-SFSS 的照片, 在 0%—400% 的应变增加的情况下点亮绿色 LED^[15]

Fig. 10. (a) Schematic of the structural re-arrangement mechanism of PEDOT-S:PSS fiber by the treatment of the sulfuric acid; (b) schematic of the fabrication of PEDOT-S:PSS based T-SFSSs in series; (c) photo of T-SFSSs to lighten up a commercial USB light, the inset photo showing the USB light connected with the T-SFSSs by two twisted PEDOT-S:PSS fibers; (d) photo of T-SFSS consisting of three SFSS in series, with five LEDs lighting up the logo abbreviation (LEDs); (e), (f) photos of a commercial digital watch powered by three connected T-SFSS woven into fabric, each consists of three tandem T-SFSS based on PEDOT-S: PSS fiber; (g) photos of T-SFSS, which includes two SFSS in series to light up the green LED when the strain increases from 0% to 400%^[15].

材料 (高电容等)的优势,因此可以提高 FSCs 的电 容和能量密度.

Zhang 等^[16] 选择成本廉价的衣服聚酯纤维作 为纤维基底, 通过简便的水热法在基底上合成了大 规模的 NiCo₂O₄ 纳米片. NiCo₂O₄/聚酯纤维纳米 片 (NPNs) 电极表现出超高的柔韧性和电化学性 能.此外,还可通过简单快速的真空抽滤法制备 CNT/氧化钼 (MoO₃) 复合电极 (CMF),如图 12 所示.由于 CNT 的高导电性,MoO₃纳米线与 CNT 的结合可以通过快速收集和转移电荷来增强 MoO₃的电化学活性.此外,将一维的 MoO₃纳米 线置于相邻的碳纳米线之间可避免它们的重叠和



图 11 (a) 三元同轴纤维的制备过程和微观结构的示意图; (b)—(d) GCP@CMC 的 SEM 图像; (e) GCP@CMC 在电流密度为 3.0 mA/cm² 的情况下经过 5000 次循环后的循环稳定性; (f) 弯曲稳定性测试, 插图显示了不同的弯曲状态; (g) 与选择的 FSCs 的 比较图; (h) 三个 GCP@CMC 串联组装 FSCs 弯曲的照片; (i) 由 GCP@CMC 串联组装的三个 FSC 点亮的 LED^[43]

Fig. 11. (a) Schematic of the fabrication process and microscopic structure of the ternary coaxial fibers; (b)–(d) SEM images of GCP@CMC; (e) cycling stability of GCP@CMC at 3.0 mA/cm² after 5000 cycles; (f) bending stability test, illustration showing different bending states; (g) plots compared with selected fiber supercapacitor; (h) photograph of three bending FSCs assembled by GCP@CMC in series; (i) LED lit by three FSCs assembled GCP@CMC in series^[43].

聚集,并为 SCs 增加了电极/电解质的界面面积. 最后,纳米复合结构还可以缩短电子传输路径,改 善电极反应动力学.相应的全固态 FSCs 的能量密 度高达 7.9 mW·h/cm³,体积电容为 28.8 F/cm³.

Yu 等^[84]利用从废电缆中得到的铜纤维为基 底,在铜纤维上制备了森林状的氧化镍纳米片和 CNT 耦合的氧化铜纳米线阵列 (NiO NSs@CNTs@ CuO NWAs/Cu 纤维),如图 13 所示.如果使用碱 性氧化蚀刻的方法,铜纤维还可用作一维氢氧化铜 纳米线阵列 (Cu(OH)₂ NWAs/铜纤维) 的生长模 板.与其他形式的纳米结构相比,一维氢氧化铜纳 米线的垂直排列和无粘合剂生长表现出相对较大 的表面积,并可提供有效的通道来诱导壳状电活性 物质的致密生长,从而增强电化学性能.CNT 还被 包裹在一维氢氧化铜纳米线阵列和铜纤维表面 (CNTs@Cu(OH)₂ NWAs/Cu 纤维) 以改善电子 转移动力学和电极的电导率.同时,作为一种高效 的电池型材料,氧化镍 (NiO) 具有显著的特点,包



图 12 (a) NPN 电极中离子和电荷转移的示意图; (b) 制备 CMF 的示意图; (c)— (e) 低放大倍率和高放大倍率的 CMF 的 SEM 图像^[16] Fig. 12. (a) Schematic of ion and charge transfer in the NPN electrode; (b) schematic of the preparation of the CMF; (c)–(e) SEM images of the CMF at different magnifications^[16].

括高理论容量、低成本和环境友好性.用这种独特 结构的电极制备出的固态非对称结构 FSCs,达到 了 26.32 W·h/kg 的高能量密度和 1218.33 W/kg 的高功率密度,且具有出色的电化学性能和循环稳 定性.Le 等^[85]通过在纱线周围生长高密度的纳米 棒来增加纱线的表面积,然后用赝电容材料覆盖表 面,从而最大程度地提高了 SCs 的电容.最终使用 干纺 CNT 纱线作为电极基底,该电极被氧化锌纳 米棒围绕,然后被赝电容镍钴层状双氢氧化物材料 覆盖.这样制成的柔性电极在 5 mV/s 的扫描速率 下显示出 1065 mF/cm² 的高电容,在 7000 次循环 中的电容保持率高达 60.5%.此FSCs 的出色性能 归因于多孔 CNT 纱线和赝电容活性电极材料之间 的离子快速传导.这种系统的制备方法也适用于其 他电极材料.

Liu 等^[86] 研究了一种磷掺杂的 CoS₂(P-CoS₂)

纳米颗粒的混合体,该纳米颗粒被限制在通过原位 热转化生长在碳纤维上的高导电 P, S, N 三掺杂 碳 (P, S, N-C) 多孔纳米片金属有机骨架中, 然后 进行硫化和磷化. 在这种结构体系中, 富含杂原子 的多孔碳纳米片可作为保护性涂层, 以抑制 P-CoS₂纳米粒子体积的变化,并为电荷快速转移提 供了有效途径. 纳米级的 P-CoS, 大大缩短了电解 质离子的扩散距离,并在引入磷原子后显示出更好 的共价键特性,从而导致氧化还原反应过程中电子 的迁移能降低. 所制备出的 FSCs 在 725 W/kg 时可提供 56.4 W·h/kg 的高能量密度. 在 20 A/g 的条件下,经过 5000 次循环,电容保持率为 94.1%. 此外,为了阐明磷对 P-CoS,电化学性能增强的潜 在机理,进行了密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算 (图 14). 图 14(a) 和图 14(b) 表 明磷原子的结合注入了更多的电子,并提高了



图 13 使用废电缆线制备森林状的 NiO NSs@CNTs@CuO NWAs/Cu 纤维过程的示意图^[84]

Fig. 13. Schematic of the fabrication process of forest-like NiO NSs@CNTs@CuO NWAs/Cu fibers by waste cable wires^[84].



图 14 (a) CoS₂系统; (b) P-CoS₂系统; (c), (d) CoS₂和 P-CoS₂的局部电荷密度分布; (e), (f) CoS₂和 P-CoS₂的 (100) 平面中钻的位置的晶体结构的侧视图, 其中钻以蓝色显示, 硫为粉红色, 磷为绿色, 氧为红色, 氢为黄色^[86]

Fig. 14. (a) CoS_2 system; (b) P-CoS₂ system; (c), (d) local charge density distributions of CoS_2 and P-CoS₂; (e), (f) CoS_2 and Colocation of cobalt in (100) plane of P-CoS₂. A side view of the crystalline structure of which cobalt is shown in blue, sulfur is pink, phosphorus is green, oxygen is red, and hydrogen is yellow^[86]. CoS₂的电导率. CoS₂和 P-CoS₂的计算电荷密度 分布如图 14(c)和图 14(d)所示.掺杂磷原子后的 电荷密度分布更加均匀,这有助于与周围的钻原子 进行电荷转移,从而加快了表面电荷对电化学反应 的转移速率.由图 14(e)—(f)可以看出,OH-与 P-CoS₂的核钴原子位点之间的距离比 CoS₂的核钴 原子距离短,说明磷的含量有利于 OH-的吸附.这 种通过理论计算来解释机理的方法也同样适用于 其他的研究体系,从而有助于设计制备出有更好电 化学性能的 FSCs.通过增加共价键和键距,有利 于提高表面反应和电极动力学,这是因为轨道上为 氧化还原反应提取电子所需的能量减少^[87].

Liu 等^[88] 在碳纤维上制备了硫掺杂的 MoO_{3-x} 纳米带 (S-MoO_{3-x}). MoO_{3-x}中的钼位点通过硫掺 杂有意地在原子水平上进行调节,其中硫引入 MoO₆ 八面体中,可以调节钼位点附近的共价键特 性,从而提高 S-MoO_{3-x}的电荷存储动力学.此外, 氧缺陷与 MoO₃中的硫掺杂同时发生,从而实现了 高效的电子传输.由此制得的 FSCs 在 0.5 mA/cm 时达到了 6.19 F/cm³ 的高体积电容.这种引入掺 杂其他元素来改善电荷储存动力学的方式很有代 表性,对于其他体系也具有很大的参考价值.作为 法拉第反应的电荷存储位,钼点位对于 MoO₃达到 卓越的电化学性能是至关重要的.调整钼点位与阴 离子之间的相互作用可以调节 MoO₃中钼点位的 电子结构.

复合结构电极材料呈现出优异的电化学性能, 但是因为多种结构的制备过程复杂繁琐,不同物质 间的结合力和导电性较差等仍是目前需要解决的 主要问题.

3 FSCs 的应用

虽然 FSCs 有着良好的电化学性能, 但是作为 储能器件, 只有和其他发电器件或用电器件复合才 能发挥出其最大价值, 所以 FSCs 的应用价值更多 体现在和其他器件的复合、集成为多功能柔性纤维 器件上.

为了研究 FSCs 的实际储电效果,大部分研究 都将 FSCs 接入小型用电器件 (如 LED 灯泡、电子 手表等)电路中.还有一部分工作为了证明 FSCs 的可编织、可穿戴的应用潜力,将其编织入织物中 再接通用电器件工作.Wang 等^[15]利用湿法纺丝 法将导电聚合物的多合一纤维电极制成了有很好 拉伸性能的 FSCs.通过将导电聚合物纤维缠绕在 弹性基底上,制备出了全固态的对称性 FSCs.凭 借导电聚合物纤维的高导电性,还可以不使用金属 线连接而将多个 FSCs 串联连接,方便地制备了可 拉伸的串联 SCs 组;并且将 FSCs 编织成手环为电



图 15 (a)—(c) FSCs 在不断增加的弯曲角度下的图像; (d) NPCM-FSC 漂浮在水上; (e)—(h) 红色 LED 被 NPCM-FSC 点亮的 照片; (i), (j) 组装后的 NPCM-FSC 的应用; (k) 制备过程^[16]

Fig. 15. (a)–(c) photographs of the fiber-shaped supercapacitors at increasing bending angles; (d) the NPCM-FSC floats on water; (e)–(h) photos of the red LED lighted by NPCM-FSC; (i), (j) the application of the as-assembled NPCM-FSC; (k) schematic of the fabrication process of $FSC^{[16]}$.

子手表供电. Zhang 等^[16]使用衣服聚酯纤维作为 纤维基底, 通过简便的水热法在基底表面合成了大 规模的 NiCo₂O₄ 纳米片. NiCo₂O₄/NPNs 电极表 现出超高的柔韧性和电化学性能. 他们还通过简单 快速的真空抽滤法制备了 CNT/MoO₃ 的 CMF. 用制备好的两个电极制备出了全固态的 FSCs, 其 容量能量密度高达 7.9 mW·h/cm³, 体积电容为 28.8 F/cm³. 制备的固态 FSCs 不仅可用来点亮 LED 灯泡, 还能编织入衣服之中作为储能器件工 作 (图 15). Zhao 等^[18] 以 CNTF 为基底, 探索了一种金属有机框架 (metal-organic framework, MOF)的制备方法. CNTFs@ZnCo₂O₄@Zn-Co-S 杂化阵列是通过锌/钴基沸石咪唑酸盐骨架 (Zn/Co-ZIF)的退火和硫化工艺制备的, CNTFs@H-Co₃O₄@CoNC HA 是通过钴基 MOF 的氧化和碳化过程合成的, 然后分别构成了 FSCs 的正负极 (图 16(a)). 还将纳米摩擦发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG)与制备的 FSCs 集成在一起, 组装了一个自充电电源系统, 如图 16(b)—(d)所示, 串联的 FSCs 由来



图 16 (a) FSC 器件制备过程的示意图; (b) FTENG 的示意图; (c) FTENG 的工作机理; (d) 自充电电源系统和负载的电路图; (e) FTENG 为制备好的 FSCs 充电的充电/放电曲线^[18]

Fig. 16. (a) Schematic of the fabrication process of the FSC device; (b) schematic diagram of the FTENG; (c) basic working mechanism of the FTENG; (d) circuit diagram of the self-charging power system and load; (e) charging/discharging curves of the as-prepared FSCs charged by the FTENG^[18]. 自电机驱动的 TENG 的整流输出充电. 由图 16(e) 所示的充电曲线可以看出, FSCs 的电压随时间线 性增加, 表明 FTENG的输出稳定. 在将近 6531 s 之后, FSCs 的电压从 0 增加到 2.8 V, 比电容达到 了 78.9 mF/cm². 结果表明, 组装式自充电系统是 满足可穿戴电子设备中对可再生电源不断增长需求的良好解决方案.但是其 TENG 仍然是二维平面结构,所以制约了集成器件在可穿戴纺织物方面的应用.Li 等^[89]通过气相水热法在碳纤维上原位合成了 RuO₂·*x*H₂O@石墨烯.裂纹状的 RuO₂·*x*H₂O



图 17 (a) 基于纤维的非对称 SCs 的照片; (b) CV 曲线; (c) GCD 曲线; (d) 非对称 SCs 的体积电容随电势窗口的增加而增加的 曲线; (e) 器件的示意图,反映出由柔性非对称 FSCs 供电的光电探测器的电流响应; (f) 在不同的入射光强度下被照亮; (g) 在 40 mW/cm² 的光强度下处于不同的弯曲状态^[90]

Fig. 17. (a) Photo of the fiber asymmetric supercapacitor; (b) CV curves; (c) GCD curves; (d) the volume capacitance increases with the potential window of the asymmetric supercapacitor; (e) schematic of the device, current response of a photodetector powered by a FASC; (f) illuminated at different incident light intensities; (g) different bending states under a light intensity of $40 \text{ mW/cm}^{2[90]}$.

@石墨烯均匀地包裹在碳纤维表面上;同时,石墨 烯将 RuO₂·*x*H₂O 的每两个破裂的部分连接在一 起,从而增强了电极的导电性和机械强度.纤维电 极表现出 210.14 F/cm³ (0.42 和 10.56 mF/cm) 的 高比电容;并且,制备出的 FSCs 器件还能与 TENG 结合使用,该发电机可以从人体运动中收集机械 能,从而形成一个自充电电源系统来驱动可穿戴电 子设备,为FSCs的自充电体系提供了解决方案.

除了 FSCs 和其他用电器件的复合, 研究人员 还对 FSCs 自身的多功能做了深入研究. Wang 等^[90]



图 18 (a) 用于光电转换 (PC) 和能量存储 (ES) 的集成线形设备的示意图; (b), (c) 分别在低倍率和高倍率下通过电化学阳极氧化 2 h 在钛丝上生长的取向二氧化钛纳米管的 SEM 图像; (d), (e) 分别在低倍率和高倍率下的 CNT 纤维的 SEM 图像; (f) 工作机制示意图, CB = 导带, VB = 价带; (g) 在 AM 1.5 的光照下的典型电流密度/电压曲线; (h), (i) 分别在充电和放电过程中的电路连接示意图; (j) 纤维的充放电曲线, 放电电流为 0.1 mA^[93]

Fig. 18. (a) Schematic of integrated linear device for photoelectric conversion (PC) and energy storage (ES); (b), (c) SEM images of oriented titanium dioxide nanotubes grown on Ti wires by electrochemical anodization for 2 h at low and high magnifications, respectively; (d), (e) SEM images of CNT fibers at low and high magnifications, respectively; (f) schematic of working mechanism, CB = conduction band, VB = valence band; (g) typical current density/voltage curve under AM 1.5 light; (h), (i) schematic diagram of circuit connection during charging and discharging respectively; (j) typical energy wire light discharge curve. Discharge current is 0.1 mA^[93].

研究了一种基于光纤的新型集成光电检测系统,可 以同时进行能量储存和光电检测(图 17(a)—(d)). 在该结构中,生长在镍纤维上的 Co₃O₄纳米线作 为正极;碳纤维上的石墨烯既充当负极,又可作为 光电探测器的光敏材料.在光照下,石墨烯中产生 的电子空穴对通常会在数十皮秒内重新结合,具体 取决于石墨烯的质量和载流子浓度(图 17(e)—(g)). 然而,当施加来自完全充电的 FSCs 的外部场时, 电子空穴对被有效地分离.结果,电子移动到 Co₃O₄ 正极,并且空穴移动到石墨烯负极,从而改善了 FSCs 的泄露电流.因此,可通过监测泄露电流的 变化来完成光电检测.这种小型化的二合一柔性集 成纤维设备为未来可穿戴的纺织电子产品提供了 可能性.

FSCs 不仅可以和各种用电元器件或传感器进 行组合形成复合多功能器件,还可以和光电转换器 件组合形成发电储电二合一器件. FSCs 和光电转 换器件的复合不仅可以将产生的电能及时储存起 来增强发电续航能力,还可以平稳电流,增加发电 产生电能的瞬时功率.在一个器件中同时实现光电 转换和储能两种功能,可以进一步提高能量转换和 储能效率,虽然之前有研究尝试将光电转换装置 和 SCs 复合, 但是这些平面堆叠结构的器件整体 光电转换和存储效率较低.此外,这种堆叠器件的 二维平面结构限制了它们的应用,例如在可穿戴纺 织品中需要的导线纤维结构^[91,92]. Chen 等^[93] 在钛 丝和碳纤维上开发了实现光电转换和能量存储的 集成器件,其中染料敏化太阳能电池充当能量收集 发电单元, FSCs 充当能量储存单元 (图 18). FSCs 由电化学沉积的方法在钛丝表面沉积 TiO₂ 制备, CNTF 由 CVD 法合成. 其中 FSCs 的面电容高达 1.1 mF/cm², 集成系统的整体光电转换和存储效 率为 1.5%. 这为设计光电转换装置和 FSCs 的复 合集成器件提供了新思路,并显示出了发电储电集 成器件在柔性可穿戴纺织物上应用的巨大前景.

4 总结与展望

这篇综述系统总结了一维 FSCs 的最新进展. 首先,介绍了几种不同的纤维基底,虽然每种基底 都有不同的优缺点,但凭着自身独特的性质都在 FSCs 中发挥着重要作用. 然后,总结了 FSCs 的碳 材料、金属氧化物、金属硫化物、导电聚合物和混 合纳米复合材料等电极材料, 通过分析不同电极材 料间的区别和特性,可以为设计不同用途的 FSCs 在选择电极材料上提供指导. 最后, 总结了 FSCs 在和其他元器件复合形成集成器件方面的应 用. 尽管 FSCs 在设计和制备方面取得了诸多研究 成果,但仍有许多待进一步探索解决的问题. 1) FSCs 的拉伸性能需要改进, 虽然之前通过缠绕 成弹簧状以实现拉伸,但是电极材料和基底的结合 力和循环稳定性还需提高;导电聚合物虽然自身具 有拉伸性能,但是在空气中易脱水导致电化学性能 骤降的缺点也限制了其发展. 所以未来需要探索新 的具有拉伸性能的基底材料或者其他适应拉伸形 变的封装方法.2)和传统的二维平面 SCs 相比, FSCs的电化学性能仍然较低,所以提高其能量密 度和电容仍至关重要. 3) 各种电极材料都有各自 的缺点,所以制备掺杂或多种 CMF 材料是未来的 发展方向之一.虽然 CMF 材料往往制备工艺复杂, 步骤繁琐,但其优异的协同效应和电化学性能吸引 了很多研究者的注意. 4) FSCs 作为储能器件, 只 有和其他用电器件、传感器件、光电转换等发电器 件集成为复合多功能器件才能更好地发挥其作用, 这也是未来设计 FSCs 所需要考虑的. 5) 为了更好 地发挥 FSCs 的一维纤维结构优势,将 FSCs 融入 到柔性可编织/可穿戴或其他电子纺织物之中是未 来发展的必然趋势.

参考文献

- Zhang Y, Shuai Y, Lou G, Shen Y, Hao C, Shen Z, Zhao S, Zhang J, Chai S, Zou Q 2017 J. Mater. Sci. 52 11201
- [2] Li Y, Xiao H, Yi T, He Y, Li X 2018 J. Energy Chem. **31** 54
- [3] Liu W, Song M S, Kong B, Cui Y 2016 Adv. Mater. 29 1603436
- [4]~ Heo J S, Eom J, Kim Y H, Park S K 2018 Small 14 1703034
- [5] Wang X, Lu X, Liu B, Chen D, Tong Y, Shen G 2014 Adv. Mater 26 4763
- [6] Yao B, Zhang J, Kou T, Song Y, Li Y 2017 Adv. Sci. 4 1700107
- [7] Cai J, Chao L, Watanabe A 2016 Nano Energy 30 790
- [8] El-Kady M F, Kaner R B 2013 Nat. Commun. 4 1475
- [9] Wu M F, Yeh S J, Chen C T, Murayama H, Tsuboi T, Li W S, Chao I, Liu S W, Wang J K 2007 Adv. Funct. Mater. 17 1887
- [10] Wu H, Lou Z, Yang H, Shen G 2015 Nanoscale 7 1921
- [11] Wu Z S, Parvez K, Feng X, Müllen K 2013 Nat. Commun. 4 2487
- [12] Xu J, Wang Q, Wang X, Xiang Q, Shen G 2013 Acs Nano 7 5453
- [13] Wu Y H, Zhen R M, Liu H Z, Liu S Q, Deng Z F, Wang P P, Chen S, Liu L 2017 J. Mater. Chem. C 5 12483

- [14] Jung S, Kim J H, Kim J, Choi S, Lee J, Park I, Hyeon T, Kim D H 2014 Adv. Mater. 26 4825
- [15] Wang Z, Cheng J, Guan Q, Huang H, Li Y, Zhou J, Ni W, Wang B, He S, Peng H 2018 Nano Energy 45 210
- [16] Zhang S W, Yin B S, Liu C, Wang Z B, Gu D M 2017 J. Mater. Chem. A 5 15144
- [17] Meng F, Zheng L, Luo S, Li D, Wang G, Jin H, Li Q, Zhang Y, Liao K, Cantwell W J 2017 J. Mater. Chem. A 5 4397
- [18] Zhao J, Li H, Li C, et al. 2018 Nano Energy 45 420
- [19] Theerthagiri J, Karuppasamy K, Durai G, et al. 2018 Nanomaterials 8 256
- [20] Borenstein A, Hanna O, Ran A, Luski S, Brousse T, Aurbach D 2017 J. Mater. Chem. A 5 12653
- [21] Ke Q, Wang J 2016 J. Mater. 2 37
- [22] Chuang C M, Huang C W, Teng H S, Ting J M 2012 Compos. Sci. Technol. 72 1524
- [23] Li Q, Wang Z L, Li G R, Guo R, Ding L X, Tong Y X 2012 Nano Lett. 12 3803
- [24] Huang K J, Wang L, Liu Y J, Wang H B, Liu Y M, Wang L L 2013 Electrochimica Acta 109 587
- [25] Tang Y F, Chen T, Yu S X 2015 Chem. Commun. 51 9018
- [26] He Y B, Li G R, Wang Z L, Su C Y, Tong Y X 2011 Energ. Environ. Sci. 4 1288
- [27] Meher S K, Rao G R 2011 J. Phys. Chem. C 115 15646
- [28] Liu Q, Hong X D, Zhang X, Wang W, Guo W X, Liu X Y, Ye M D 2018 Chem. Eng. J. 356 985
- [29] Wu Z, Zhu Y, Ji X 2014 J. Mate. Chem. A 2 14759
- [30] Qu G, Cheng J, Li X, Yuan D, Chen P, Chen X, Wang B, Peng H 2016 Adv. Mater. 28 3646
- [31] Chen T, Hao R, Peng H S, Dai L M 2015 Angew. Chem. Int Edit. 54 618
- [32] Huang Q, Wang D, Zheng Z 2016 Adv. Energy Mater. 6 1600783
- [33] Wang Q, Wang X, Jing X, Xia O, Hou X, Di C, Wang R, Shen G 2014 Nano Energy 8 44
- [34] Guo Z, Yang Z, Ding Y, Dong X, Long C, Cao J, Wang C, Xia Y, Peng H, Wang Y 2017 Chem 3 348
- [35] Wang X, Kai J, Shen G 2015 Mater. Today 18 265
- [36] Lin R, Zhu Z, Yu X, et al. 2017 J. Mater. Chem. A 5 814
- [37] Sun H, Xie S, Li Y, et al. 2016 Adv. Mater. 28 8431
- [38] Ai Y, Zheng L, Li L, Shuai C, Park H S, Wang Z M, Shen G 2016 Adv. Mater. Technol. 1 1600142
- [39] Kwon Y H, Woo S W, Jung H R, Yu H K, Kim K, Oh B H, Ahn S, Lee S Y, Song S W, Cho J 2012 Adv. Mater. 24 5145
- [40] Zhang Q, Wang X, Pan Z, et al. 2017 Nano Lett. 17 2719
- [41] Zhang Q, Sun J, Pan Z, et al. 2017 Nano Energy 39 219
- [42] Sun J, Zhang Q, Wang X, Zhao J, Guo J, Zhou Z, Zhang J, Man P, Sun J, Li Q, Yao Y 2017 J. Mater. Chem. A 5 21153
- [43] Cai S, Huang T, Chen H, Salman M, Gopalsamy K, Gao C 2017 J. Mater. Chem. A 5 22489
- [44] Ye H, Wang K, Zhou J, Song L, Gu L, Cao X 2018 J. Mater. Chem. A 6 1109
- [45] Guo K, Wang X, Hu L, Zhai T, Li H, Yu N 2018 ACS Appl. Mater. Inter. 10 19820
- [46] Li P, Jin Z, Peng L, Zhao F, Xiao D, Jin Y, Yu G 2018 Adv. Mater. 30 1800124
- [47] Hu M, Li Z, Li G, Hu T, Zhang C, Wang X 2017 Adv. Mater. Technol. 2 1700143
- [48] Liu W, Feng K, Zhang Y, Yu T, Han L, Lui G, Li M, Chiu G, Fung P, Yu A 2017 Nano Energy 34 491
- [49] Choi C, Sim H J, Spinks G M, Lepró X, Baughman R H, Kim S J 2016 Adv. Energy Mater. 6 1502119
- [50]~ Ma W, Chen S, Yang S, Zhu M 2016 $RSC\,Adv.$ 6 50112

- [51] Zeng Y, Meng Y, Lai Z, Zhang X, Yu M, Fang P, Wu M, Tong Y, Lu X 2017 Adv. Mater. 29 1702698
- [52] Chen Q, Meng Y, Hu C, Yang Z, Qu L 2014 J. Power Sources 247 32
- [53] Ding X, Zhao Y, Hu C, Hu Y, Dong Z, Chen N, Zhang Z, Qu L 2014 J. Mater. Chem. A 2 12355
- [54] Zhao Y, Ding Y, Li Y, Peng L, Byon H R, Goodenough J B, Yu G 2015 Chem. Soc. Rev. 44 7968
- [55] Wang Y, Shi Y, Pan L, Ding Y, Zhao Y, Li Y, Shi Y, Yu G 2015 Nano Lett. 15 7736
- [56] Shi Y, Yu G 2016 Chem. Mater. 28 2466
- [57] Shi Y, Ha H, Al-Sudani A, Ellison C J, Yu G 2016 Adv. Mater. 28 7921
- [58] Pramanick B, Cadenas L B, Kim D M, et al. 2016 Carbon 107 872
- [59] Di J T, Zhang X H, Yong Z Z, Zhang Y Y, Li D, Li R, Li Q W 2016 Adv. Mater. 28 10529
- [60] IzadiNajafabadi A, Yasuda S, Kobashi K, et al. 2010 Adv. Mater. 22 E235
- [61] Zou M, Zhao W, Wu H, Zhang H, Xu W, Yang L, Wu S, Wang Y, Chen Y, Xu L, Cao A 2018 Adv. Mater. 30 1704419
- [62] Zheng X, Zhang K, Yao L, Qiu Y, Wang S 2018 J. Mater. Chem. A 6 896
- [63] Bae J, Song M K, Park Y J, Kim J M, Liu M, Wang Z L 2011 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 50 1683
- [64] Yue L, Jia D, Tang J, Zhang A, Liu F, Chen T, Barrow C, Yang W, Liu J 2020 J. Colloid Interf. Sci. 560 237
- [65] Tian J H, Lin B P, Sun Y, Zhang X Q, Yang H 2017 Mater. Letter. 206 91
- [66] Yin Z C, Bu Y Y, Ren J, Chen S, Zhao D M, Zou Y H, Shen S H, Yang D J 2018 Chem. Eng. J. 345 165
- [67] Pal B, Vijayan B L, Krishnan S G, Harilal M, Basirun W J, Lowe A, Yusoff M M, Jose R 2018 J. Alloy. Compd. 740 703
- [68] Wu X, Yao S 2017 Nano Energy 42 143
- [69] Zhang Q, Xu W, Sun J, et al. 2017 Nano Lett. 17 7552
- [70] Rahman M, Davey K, Qiao S Z 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1606129
- [71] Chen G F, Ma T Y, Liu Z Q, Li N, Su Y Z, Davey K, Qiao S Z 2016 Adv. Funct. Mater. 26 3314
- [72] Shen L F, Yu L, Wu H B, Yu X Y, Zhang X G, Lou X W 2015 Nat. Commun. 6 6694
- [73] Zhang P, Guan B Y, Yu L, Lou X W 2017 Angew. Chem. Int. Edit. 56 7141
- [74] Liu Y, Wang Z B, Zhong Y J, Tade M, Zhou W, Shao Z P 2017 Adv. Funct. Mater. 27 10
- [75] Sivanantham A, Ganesan P, Shanmugam S 2016 Adv. Funct. Mater. 26 4661
- [76] Yu X Y, Yu L, Shen L F, Song X H, Chen H Y, Lou X W 2014 Adv. Funct. Mater. 24 7440
- [77] Wang X, Zhang Q, Sun J, Zhou Z, Li Q, He B, Zhao J, Lu W, Wong C, Yao Y 2018 J Mater. Chem. A 6 8030
- [78] Snook G A, Kao P, Best A S 2011 J. Power Sources 196 1
- [79] Zhang Q F, Uchaker E, Candelaria S L, Cao G Z 2013 Chem. Soc. Rev. 42 3127
- [80] Candelaria S L, Shao Y Y, Zhou W, Li X L, Xiao J, Zhang J G, Wang Y, Liu J, Li J H, Cao G Z 2012 Nano Energy 1 195
- [81] Wang G P, Zhang L, Zhang J J 2012 Chem. Soc. Rev. 41 797
- [82] Liu S, Sun S H, You X Z 2014 Nanoscale 6 2037
- [83] Yang S, Sun L, An X, Qian X 2020 Carbohyd. Polym. 229 115455
- [84] Nagaraju G, Sekhar S C, Yu J S 2018 Adv. Energy Mater. 8 1702201
- [85] Le T S, Truong T K, Huynh V N, Bae J, Suh D 2020 Nano

Energy 67 104198

- [86] Liu S, Gao D, Li J, Hui K S, Yin Y, Hui K N, Chan Jun S 2019 J. Mater. Chem. A 7 26618
- [87] Zhai T, Wan L M, Sun S, Chen Q, Sun J, Xia Q Y, Xia H 2017 Adv. Mater. 29 1604167
- [88] Liu S, Xu C, Yang H, Qian G, Hua S, Liu J, Zheng X, Lu X 2020 Small e1905778
- [89] Li X, Liu D, Yin X, Zhang C, Cheng P, Guo H, Song W, Wang J 2019 J. Power Sources 440 227143
- [90] Wang X, Liu B, Liu R, Wang Q, Hou X, Chen D, Wang R, Shen G 2014 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 53 1849
- [91] Guo W X, Xue X Y, Wang S H, Lin C J, Wang Z L 2012 Nano Lett. 12 2520
- [92] Hsu C Y, Chen H W, Lee K M, Hu C W, Ho K C 2010 J. Power Sources 195 6232
- [93] Chen T, Qiu L, Yang Z, Cai Z, Ren J, Li H, Lin H, Sun X, Peng H 2012 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 51 11977

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Recent advances in flexible fiber-shaped supercapacitors^{*}

Zhang Xin¹⁾ Chen Xing¹⁾ Bai Tian¹⁾ You Xing-Yan¹⁾ Zhao Xin¹⁾ Liu Xiang-Yang²⁾ Ye Mei-Dan^{1)3)†}

1) (Research Institute for Soft Matter and Biomimetics, College of Physical

Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

2) (Faculty of Science, National University of Singapore, Singapore 119077, Singapore)

3) (Jiujiang Research Institute of Xiamen University, Jiujiang 332000, China)

(Received 24 January 2020; revised manuscript received 13 February 2020)

Abstract

With the continuous development of today's flexible electronic products, fiber-shaped supercapacitors (fiber-shaped supercapacitors, FSCs) have attracted continuous attention. That's due to their advantages such as light weight, controllable volume, good bending and tensile properties, and weavable. Fiber-shaped supercapacitors, with their unique one-dimensional fiber structure, can be combined with various other electrical or power generation devices into multifunctional integrated fiber-shaped electronic devices, which have huge application prospects in the field of wearable electronic textiles. This article describes the latest developments in fiber-shaped supercapacitor devices. Firstly, different fiber substrates are introduced and their advantages and disadvantages are analyzed as well. It also summarizes the electrode materials such as carbon materials, metal oxides and sulfides, conductive polymers, and hybrid nanocomposites of fiber-shaped supercapacitors. By analyzing the differences and characteristics of different electrode materials, it is shown that different electrode materials are suitable for different uses in fiber-shaped supercapacitors. Then we also summarize the application of fiber-shaped supercapacitors in cooperation with other devices to form integrated devices, including integration with general power devices, sensors, other photoelectric conversion devices and other power generation devices into hybrid devices and applied to practice. Finally, by summarizing the recent development results of fiber-shaped supercapacitors and the current challenges in the field, some current bottlenecks and problems of fiber-shaped supercapacitors are proposed, and some suggestions and ideas for the future development direction are put forward.

Keywords: fiber-shaped, supercapacitors, substrates, materials, applications

PACS: 82.47.Uv, 84.60.Ve, 61.46.-w, 85.85.+j

DOI: 10.7498/aps.69.20200159

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (Grant No. 2017J01026) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 20720180012).

 $[\]dagger$ Corresponding author. E-mail: <code>mdye@xmu.edu.cn</code>

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶皮肤电子器件

姚宽明 姚靖仪 海照 李登峰 解兆谦 于欣格

Stretchable self-powered epidermal electronics from piezoelectric rubber for tactile sensing Yao Kuan-Ming Yao Jing-Yi Hai Zhao Li Deng-Feng Xie Zhao-Qian Yu Xin-Ge 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 178701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200664 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200664 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

压电材料全矩阵材料常数超声谐振谱反演技术中的变温模式识别

Mode identification via temperature variation in resonant ultrasonic spectroscopy technique for piezoelectric material 物理学报. 2017, 66(2): 027703 https://doi.org/10.7498/aps.66.027703

分子包埋纳米粒子薄膜阻变特性研究进展

Latest studies on resistance switching of molecular thin films embedded with nanoparticles 物理学报. 2017, 66(1): 017101 https://doi.org/10.7498/aps.66.017101

石墨烯射频器件研究进展 Research progress of graphene radio frequency devices

物理学报. 2017, 66(21): 218502 https://doi.org/10.7498/aps.66.218502

石墨烯沟道全自旋逻辑器件开关特性

Switching characteristics of all-spin logic devices based on graphene interconnects 物理学报. 2017, 66(20): 208501 https://doi.org/10.7498/aps.66.208501

六方氮化硼表面石墨烯纳米带生长与物性研究

Synthesis and characterization of graphene nanoribbons on hexagonal boron nitride 物理学报. 2019, 68(16): 168102 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191036

石墨烯剪纸的大变形拉伸力学行为研究

Investigation on the large tensile deformation and mechanical behaviors of graphene kirigami 物理学报. 2017, 66(6): 066201 https://doi.org/10.7498/aps.66.066201 专题:柔性电子

用于触觉感知的自供能可拉伸 压电橡胶皮肤电子器件^{*}

姚宽明¹) 姚靖仪¹) 海照¹) 李登峰¹) 解兆谦²[†] 于欣格¹[‡]

1) (香港城市大学生物医学工程系,香港)

2) (大连理工大学工程力学系,工业装备结构分析国家重点实验室,大连 116023)

(2020年5月4日收到; 2020年6月12日收到修改稿)

柔软、轻薄的皮肤电子器件是当今的研究热点之一, 在健康监测、疾病预防及治疗方面有诸多应用. 但 是目前柔性能量供给器件从厚度和尺寸上仍然无法满足皮肤电子的集成要求. 本文主要阐述一种应用压电 橡胶复合材料的柔性皮肤电子器件, 采用压电陶瓷材料锆钛酸铅 (PZT)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和石墨烯 的混合体系组成柔性传感器. 混合后的压电橡胶材料柔软, 轻薄, 延展性良好, 结合优化力学性能的蛇形结构 叉指电极以及 PDMS 柔性基底, 使该器件柔软、可拉伸, 能与皮肤无缝紧密贴合. 该触觉感知柔性皮肤电子 器件不仅可以准确测量 2.84—11.72 kPa 范围的压力, 且能够适应弯曲、拉伸等机械变化, 并且在不同方向 上的拉伸应变达到 20% 时都仍然能保持良好的压电性能, 证明该器件可以在人体日常动作造成的皮肤应变 下保持良好的稳定性能. 该器件可以贴于体表以监测并区分触摸、点按、轻拍、敲击等动作, 输出的电能足够 点亮 15 个 LED 灯泡, 在自供能皮肤电子领域有巨大发展和应用潜力.

关键词: 压电材料, 石墨烯, 柔性电子, 可穿戴设备 **PACS**: 87.85.-d, 84.60.-h, 85.50.-n, 81.05.ue

DOI: 10.7498/aps.69.20200664

1 引 言

近年来,柔性电子器件和设备由于其具有轻薄,柔软,可拉伸,可无缝贴合人体皮肤或组织、器官的特点正受到越来越多的关注,成为研究热点之一.柔性电子器件可穿戴、可贴于皮肤,被称为皮肤电子 (epidermal electronics),在生物医学工程等领域已有许多应用,为新一代的健康监测、疾病诊断^[1]和治疗方法^[2]提供了可能性和硬件平台.得益于在材料^[3,4]、制备工艺^[5-8]、先进力学结构设计^[9-12]和无线通讯技术^[13,14]等方面的进步和有机结合,在近年来的研究中,柔性电子器件在体温^[15]、

湿度^[16]、血压^[17-19]、呼吸^[20]、心电图^[21]、体液成 分^[22-24]、机械声^[25-27]信号等健康数据的传感与监 测,以及光遗传学^[28-30]、神经再生治疗^[2]、活检诊 断^[1]、新生儿重症监护^[31]、心血管健康监测^[32]、人 机交互界面^[33,34]等方面都得到了大量应用与快速 发展.

大多数柔性电子传感器设备都依赖于外部供能,例如通过导线连接到外部电源,或者通过射频 天线进行无线供能^[34],但或多或少都受到外部供 能设备的限制,难以独立、稳定、无物理束缚地进 行工作.在部分研究中集成于器件中的微型锂电 池^[26]等储能设备也被用于为器件供电,但需要以 牺牲其体积和部分轻便性为代价.为解决柔性电子

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 香港城市大学研究基金 (批准号: 9610423, 9667199) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: DUT20RC(3)032) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zxie@dlut.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: xingeyu@cityu.edu.hk
器件自供能的问题, 热电 (pyroelectric)、摩擦电 (triboelectric) 与压电 (piezoelectric) 纳米发电等 微观能量收集机理成为可为柔性电子设备内部供 能的最具发展潜力的选项. 其中, 压电纳米发电机 (piezoelectric nanogenerator, PENG) 与摩擦电纳 米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG) 能 够将日常生活中随处可见但又被大量浪费的机械 能转化为电能输出, 因此将 PENG, TENG 与皮肤 电子结合^[35,36], 使可穿戴、无需外部供电的自供能 柔性皮肤电子器件成为可能.

压电材料将压力传化为电能的原理是正压电效应,可由压电本构方程^[37] 描述:

$$\begin{bmatrix} \delta \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s^E & d^t \\ d & \varepsilon^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ E \end{bmatrix}, \quad (1)$$

其中, δ为应变, T为应力, D为电位移, E为电场 强度, s为弹性柔量, ε为介电常数, d为压电系数. 根据逆压电效应, 压电材料也可由输入电能产生压 力和形变, 因此压电材料也被广泛应用于致动器、 超声换能器、微机器人等领域. 压电材料种类繁多, 而本文研究中主要应用的是使用最为广泛的一种 无机压电陶瓷锆钛酸铅 (PZT). 与本质柔软的有机 压电材料如聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)不同,无机压电材料机械刚度较大,不易任 意变形,但较为敏感,压电应变常数高;与无机压 电晶体不同,无机压电陶瓷材料需要经过电场极化 才能产生压电性质. PENG 器件通常采用"三明 治"结构,即在压电材料上下分别连接双层电极^[38,39], 但由于大面积的电极会减弱柔性器件的机械变形 能力尤其是其可拉伸性,因此平面内的电极结构成 为了增强 PENG 可拉伸性有力的替代选项^[40]. Liu 等[36] 报道了一种基于平面内的叉指电极结构 的可贴于皮肤的柔性、可拉伸 PENG 器件, 应用石 墨烯、PZT 粉末与硅胶材料混合的三元橡胶实现 了压电功能层的柔性化,并系统探讨了掺杂石墨烯 的比例对于阻抗减小、电能输出的影响.但由于其 电极设计缺陷,仅在一个方向上具有较好可拉伸 性,且由于压电材料层较厚,其输出电压及电流较 低. 本研究将在此基础上进一步优化其平面内电极 的力学性能,应用蛇纹线图案设计(图 1(b))使 金属电极在平面内两个正交方向上均具有可拉 伸性 (图 1(d)); 简化器件结构的同时减小压电材 料层的厚度(图 1(a)),使柔性压电皮肤电子器件总



图 1 柔性压电皮肤电子器件 (a)器件结构图; (b)蛇纹线结构叉指电极整体、细节及其设计图; (c)器件贴于皮肤表面的照片; (d) 对器件分别进行纵向、横向拉伸及扭转、弯曲变形的照片; (e) 三元压电橡胶表面形貌的 SEM 图像; (f) SEM 图像范围内 C, Si, O, Pb, Zr, Ti 元素的能量色散 X 射线 EDX 分布图

Fig. 1. The flexible piezoelectric epidermal electronic device: (a) Explosive view of the structure of the device; (b) overall and detailed photos of the serpentine structured interdigital electrodes and the design; (c) photograph showing the device attached to the skin; (d) photographs showing the device under longitudinal and latitudinal stretching, twisting and bending, respectively; (e) the SEM image of the surface morphology of the graphene/PZT/PDMS ternary piezoelectric rubber; (f) energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) images illustrating the distribution of C, Si, O, Pb, Zr and Ti. 厚度由 1.2 mm 降低到 0.4 mm, 更适于无感穿戴 (图 1(c))的同时显著提高其在不同压力下的电压 及电流输出峰值.

2 柔性压电皮肤电子器件的制备

石墨烯压电橡胶皮肤电子器件的制作过程主 要分为两大步骤, 第一步是三元压电橡胶材料的制 备.图 1(a) 展示了由上下两层聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 薄膜 (各约 170 µm), PZT 橡胶 (厚度约 55 μm), 蛇纹线叉指铜电极 (厚度约 5 μm) 组成 的多层薄膜皮肤电子器件结构. PZT 橡胶主要 成分为 PZT 粉末 (平均直径 0.9 µm, 西安益生电 子有限公司), PDMS(Sylgard 184, Dow Corning Corporation), 以及石墨烯 (平均厚度 1.75 nm, 纯 度 > 99%, 苏州恒珠石墨科技有限公司). 首先将 30 mg 石墨烯粉末, 10 g PZT 粉末及 2.2 g PDMS (交联剂质量比为 11:1) 形成混合物于玛瑙研钵中 并在室温下充分研磨1h,使各成分之间充分混合 均匀形成三元压电橡胶前体.研磨完成后的三元压 电橡胶表面形貌及组分由扫描电子显微镜 (SEM)图像(图 1(e))及其图像范围内各元素(C, Si, O, Pb, Zr, Ti)的能量色散 X 射线光谱学 (EDX)分布图(图1(f))进行表征,以说明其混合 体系组分分布的均匀性. 将制备完成的石墨烯含量 约 0.25 wt.% 的 PZT/PDMS 复合材料倒入烧杯 中,静置用于制备压电薄膜.

第二步是器件的组装过程.首先将作为硬基底 板的石英玻璃片分别用丙酮、乙醇和去离子水清洗 表面. 烘干之后将按 ω (PDMS 硅油): ω (交联剂) = 30:1 配好的 PDMS 前体旋涂于玻璃片表面 (600 r/min, 30 s) 使其形成 PDMS 薄膜, 并将其 放在真空箱中抽真空 20 min 直到气泡消失. 最后 在鼓风干燥箱中在 70 ℃ 加热 40 min 形成固化后 的 PDMS 膜, 作为与人体皮肤接触的软基底界面. 紧接着将厚度为 5 µm 的铜片平整地贴在 PDMS 薄膜上,用丙酮和去离子水清洁其表面并 烘干. 在铜片表面上旋涂 (3000 r/min, 30 s) 一层 正性光刻胶 (AZ 5214, AZ Electronic Materials), 并在 110 ℃ 进行前烘 3 min. 随后用紫外深度光刻 机 (URE-2000/35 AL, 中国科学院光电技术研究 所) 对器件表面的光刻胶曝光 45 s, 使其形成设计 好的几何图案.曝光后用显影液 (AZ 300MIF)进 行显影, 仅留下蛇纹线叉指电极图案的光刻胶覆盖 于铜片表面, 并在 110 ℃ 进行后烘 3 min 使其完 全固化. 用三氯化铁 (FeCl₃) 溶液刻蚀除去未被光 刻胶覆盖的铜片区域, 并将剩余的光刻胶用丙酮溶 液溶解除去. 清洗并烘干后, 具有蛇纹线结构的叉 指铜电极已制备于柔性基底上. 将已经研磨充分的 石墨烯压电橡胶前体用丝网印刷的方式均匀涂抹 在蛇纹线结构的铜电极区域并加热固化. 最后在电 子 器 件 上封 装 一 层 PDMS(交 联 剂 质 量 比 为 10:1) 薄膜并将其固化. 在封装好的压电皮肤电子 器件两电极间施加 32 V 的直流电压, 并在 85 ℃ 条件下对石墨烯压电橡胶进行极化 30 min. 至此, 已制作完成厚度仅为 400 µm 的柔性压电皮肤电 子器件.

3 实验结果与讨论

为探究该柔性压电皮肤电子器件在不同压力 作用下的电学性能,本研究中将器件置于硬质玻璃 基板上并用具有直径为2 cm 的圆形接触面的振荡 器以固定频率 (1 Hz), 不同力度撞击该器件的石墨 烯压电橡胶涂布区域,并对比其在撞击下稳定输出 的电压及电流大小. 振荡器撞击力度由拉压力传感 器 (CHLBS-min, 触达传感器有限公司) 测得, 电 压与电流信号分别由多功能数据采集系统 (DAQ 6510, Keithley Instruments) 和高精度数据测量 仪 (PowerLab 16/35, AD Instruments) 测量得到, 采样率均为10 kHz. 测量结果如图2所示, 撞击压 力为 2.84 ± 0.17 , 3.68 ± 0.11 , 4.05 ± 0.10 , $7.63 \pm$ 0.13 和 (11.72 ± 0.05) kPa 时, 其输出平均峰值开 路电压分别为 4.18 ± 0.10, 5.06 ± 0.15, 5.30 ± 平均峰值短路电流分别为 0.99 ± 0.08, 1.05 ± $0.06, 1.17 \pm 0.03, 1.26 \pm 0.05, 1.63 \pm 0.07$ (1.96±0.13) μA. 不同于在较大撞击压力下呈现 饱和趋势的开路电压峰值,短路电流在 2.84— 11.72 kPa 压力下呈现类似线性的趋势 (图 2(d)), 能够明显区分不同的撞击压力.实验中,由于结构 的改进,石墨烯压电橡胶面积的增大及厚度的大幅 降低,在11.72 kPa的压力下其最大输出功率已达 到 12 μW, 较先前研究^[36] 中于 20.9 kPa 压力下的 输出 (32 nW) 提高了 380 倍, 功率密度则约为 607 μW/cm³, 接近先前研究^[36] 中行走时才能产生



图 2 压电器件在1Hz撞击频率下随撞击压力变化的电学性能 (a)不同撞击压力下开路电压输出的实时测量值; (b)以压力 为变量的开路电压平均峰值曲线,内插图为1kPa及以下的小数量级压力下(虚线框内部分)的开路电压输出曲线放大图; (c)不 同撞击压力下短路电流输出的实时测量值; (d)以压力为变量的短路电流平均峰值曲线,内插图为1kPa及以下的小数量级压力 下(虚线框内部分)的短路电流输出曲线放大图

Fig. 2. Electrical performance of the piezoelectric device with varying applied pressure under a hitting frequency of 1 Hz: (a) Realtime measured open-circuit voltage output under varying applied pressure; (b) average peak open-circuit voltage as a function of pressure (inset: OC voltage output at about 1 kPa pressure and below); (c) real-time measured short-circuit current output under varying applied pressure; (d) average peak short-circuit current as a function of pressure (inset: SC current output at about 1 kPa pressure and below).

的功率密度 (972 μW/cm³) 的 60% 以上. 在 1 kPa 附近及 1 kPa 以下数量级 (~(0.57 ± 0.08) kPa) 的压力范围内,该器件仍然能够稳定工作,并呈现 较为明显的趋势以分辨不同的压力 (图 2(b) 和 图 2(d) 小图).

在电学性能显著提升的同时,本文的柔性压电 皮肤电子器件在力学性能上也有优化改进.现有的 柔性压电器件多采用整体大面积的金属电极与"三 明治"夹层结构^[41-43],仅能进行面外弯曲变形,而 面内的直线叉指金属电极结构设计^[44,45]也基本不 具备延展能力(例如金的弹性应变极限仅 0.3%). 如图 1(b)所示,该器件的面内双电极采用横向的 蛇形整体形状轮廓,叉指间内部连接则采用纵向蛇 纹线设计,以整体与细节结合的蛇纹线图案设计并 结合可延展功能材料的方式实现纵向与横向的可 拉伸性.变形过程中,蛇形导线通过几何结构展开 提供器件的可延展性,同时保证了高电学性能、易

微加工性. 通过系统的力学设计将进一步提高整体 器件的可延展性,这也是本项研究下一步的主要工 作. 为测试该器件在不同拉伸应变下的电学性能, 将器件工作区域(石墨烯压电橡胶区域)以人体 皮肤日常活动中的典型应变程度[46](0,5%,10%, 15%, 20%) 进行拉伸, 并贴于人造皮肤组织 (PDMS, 500 kPa, 750 mm × 500 mm × 5 mm)上, 以固 定频率 (4.2 Hz) 和压力 ((23.17 ± 1.76) kPa) 敲击 器件工作区域,并测量记录其实时开路电压数值. 在纵向拉伸情况下,实验结果如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 在 0, 5%, 10%, 15%, 20% 的纵向拉伸应变 下,其输出开路电压平均峰值分别为 10.97 ± 0.22, $10.61 \pm 0.49, 10.64 \pm 0.37, 9.56 \pm 0.24$ 和 (9.09 ± 0.44) V. 由图 3(b) 柱状图可明显看出, 在纵向拉 伸应变 ≤ 10% 时, 其输出电压峰值基本不受影 响,能够稳定保持在10V以上;而当纵向拉伸应变 ≥15%时,由于电极叉指间距增大,由于敲击引起



图 3 压电器件在纵向以及横向不同拉伸应变下,在同一撞击压力((23.17±1.76) kPa)下的电学性能 (a) 纵向拉伸下的开路 电压输出实时测量值;(b) 纵向拉伸下的开路电压平均峰值统计图;(c) 横向拉伸下的开路电压输出实时测量值;(d) 横向拉伸下 的开路电压平均峰值统计图

Fig. 3. Electrical performance of the piezoelectric device with identical applied pressure $((23.17 \pm 1.76) \text{ kPa})$ under varying longitudinal and latitudinal stretching strain: (a) Real-time measured open-circuit voltage output under varying longitudinal stretching strain; (b) average peak open-circuit voltage as a function of longitudinal strain; (c) real-time measured open-circuit voltage output under varying latitudinal strain; (d) average peak open-circuit voltage as a function of latitudinal strain.

的压电橡胶形变程度降低,其电压峰值略有衰减. 在应变达到 20%(约为日常活动中最大程度的皮肤 应变)时,其开路电压峰值约为无拉伸状况下的 82.86%,仍能够保持较高水平的电压输出.而在横 向拉伸情况下的实验结果如图 3(c) 和图 3(d) 所 示,当横向拉伸应变为0,5%,10%,15%,20%时, 其输出开路电压平均峰值分别为 11.04 ± 0.20, 10.64 ± 0.31 , 10.40 ± 0.32 , 9.41 ± 0.34 和 ($8.99 \pm$ 0.07) V. 可以看出, 横向拉伸情况下的电学性能与 纵向拉伸情况下总体趋势非常接近,在横向拉伸应 变 ≤ 10% 时其开路电压输出大小能保持在无拉 伸情况时的 94.20% 以上, 而在 20% 的横向应变情 况下也仍能达到 81.43%. 整体而言, 横向拉伸时该 器件的开路电压输出幅值较纵向拉伸而言衰减速 度略快一些,但该器件在两个方向的拉伸应变达 到 20% 时仍能够保持无拉伸状况时 80% 以上的电 能输出,证明柔性压电皮肤电子器件能够良好适应 人体皮肤在日常活动中产生的各种形变,并保持电 学性能相对稳定.

为探究该柔性压电皮肤电子器件在实际应用 中的性能,将该器件贴在一名志愿者的皮肤表面 (前臂内侧),在实际使用中测试其在不同机械刺激 程度下的电学性能及分辨不同机械刺激的能力.如 图 4(a) 所示,实验中用手指对贴于志愿者前臂皮 肤上的器件压电橡胶涂覆区域分别进行触摸、点 按、轻拍和敲击(频率均约为3Hz)4种不同程度 的机械刺激. 当触摸器件时, 其开路电压平均峰值 为 (1.84 ± 0.04) V, 短路电流平均峰值为 (0.36 ± 0.04) μA; 点按时分别为 (4.41 ± 0.11) V, (0.55 ± 0.08) μA; 轻拍时分别为 (7.61 ± 0.37) V, (0.92 ± 0.04) μA; 敲击时则分别为 (12.55 ± 0.44) V和 (1.17 ± 0.06) μA. 其开路电压及短路电流实时数 据和统计值如图 4(b) 和图 4(c) 及图 4(d) 和图 4(e) 所示.可以看出,在贴于人体皮肤实际应用时该器 件对于不同程度的机械刺激的电压及电流信号幅 值有着相当明显的区别,能够实时监测并清楚分辨 作用于器件工作区域的不同机械刺激. 通过工作一 个月后的柔性压电皮肤电子器件的触觉传感开路



图 4 压电器件贴于人体表面实际测试时的电学性能 (a) 4 种不同力度的接触方式: 触摸、点按、轻拍、敲击; (b) 开路电压输 出的实时测量值; (c) 开路电压平均峰值统计图; (d) 短路电流输出的实时测量值; (e) 短路电流平均峰值统计图; (f) 器件经历长 时间后的触觉传感开路电压与原始性能的对比; (g) 器件经历长时间后的触觉传感短路电流与原始性能的对比

Fig. 4. Electrical performance of the piezoelectric device when attached to human skin: (a) Photos of four different contact method: touching, poking, tapping and hitting; (b) real-time measured open-circuit voltage outputs; (c) average peak open-circuit voltages; (d) real-time measured short-circuit current outputs; (e) average peak short-circuit currents; (f) comparison between open-circuit voltage outputs of devices in original state and after one-month use when used for tactile sensing; (g) comparison between short-circuit current outputs of devices in original state and after one-month use when used for tactile sensing.

电压与短路电流的输出性能与初始状况(制备完成时)下的性能进行横向对比(图 4(f) 和图 4(g)),以测试器件的长时间工作稳定性.测试结果表明,经历长时间工作后的柔性压电皮肤电子器件在受到不同类型的机械刺激时的平均开路电压与短路电流峰值仍具有相同的趋势,较初始状况下的相同类

型刺激的电流/电压输出大小波动不大,仍能清楚 分辨不同类型的机械刺激,证明该器件的长期电学 稳定性良好.同时,作为自供能器件,其在手指敲 击刺激下的瞬时功率达到 14.68 µW,功率密度达 到约 729 µW/cm³,体现出良好的在人体皮肤表面 将机械能转化为电能的能力.在将该柔性压电皮肤



图 5 压电器件输出电能为 15 个 LED 灯泡供电测试 (a), (b) 在手指与压电器件分离时, LED 灯灭; (c), (d) 手指敲打压电器件 瞬间, 15 个 LED 灯泡全部亮起

Fig. 5. Demonstration test of supplying energy for 15 LED bulbs only by the piezoelectric device: (a), (b) LEDs are blacked out when fingers lift off from the device; (c), (d) 15 LEDs are all lighten up at the moment fingers hit the device.

电子器件通过整流电桥连接于串联的发光二极管 (LED)上时,其在敲打机械刺激下输出的电能足够 点亮多达15个LED灯泡,如图5所示,足以证明 该器件可作为高效的压电纳米发电机,具有为皮肤 电子功能器件进行独立供能的巨大潜力.

4 结 论

本文研究展示了一个结构简单、易于制备、柔 软轻便、可无缝贴合皮肤的可穿戴自供能柔性压电 皮肤电子器件.应用掺杂石墨烯的 PZT 压电橡胶, 有效降低了压电材料的阻抗从而提升了其在机械 刺激下的功率密度. 通过优化力学结构设计的平面 内蛇纹线叉指电极,结合大幅降低厚度的石墨烯压 电橡胶层,在大幅提升自发电功率的同时使器件更 轻 (1.08 g)、更薄 (0.4 mm), 在不同方向上均具有 较好可拉伸性 (约 20%), 更加适于无感穿戴与日 常活动的机械能收集. 本文详细介绍了石墨烯压电 橡胶材料及柔性压电皮肤电子器件的制备流程,并 系统展示了一系列该器件的实验测试结果. 实验结 果显示,石墨烯压电橡胶材料在撞击压力作用下的 开路电压与短路电流峰值大小随压力增大而增大, 短路电流测量结果与撞击压力大小成类似线性的 关系,能够清楚区分不同的压力大小.在横向和纵 向拉伸情况下,10%以内的拉伸应变不会对该器件 的电压输出大小造成明显影响,而拉伸应变达到 20%时其开路电压输出幅值均能维持在未拉伸情

况下的 80% 以上,显示了该器件对人体日常活动 中产生的皮肤应变有较好适的应性.其后将柔性压 电皮肤电子器件贴于人体皮肤表面进行实际使用 测试,结果显示其开路电压与短路电流输出值大小 可清楚分辨手指对其进行触摸、点按、轻拍和敲击 4 种不同力度的机械刺激,具备作为可穿戴式机械 传感器的能力;同时,其在手指敲击下的瞬时功率 可达 14.68 μW,石墨烯压电橡胶的功率密度达 729 μW/cm³,输出电能足够点亮 15 个 LED 灯泡, 证明了其收集机械能并转化为电能的能力及为可 穿戴皮肤功能电子设备进行独立、稳定供能的 潜力.

相信通过材料、结构等方面进一步的优化改进,随着制备工艺的成熟与产业化,本文展示的自供能柔性皮肤电子器件能够为未来的柔性电子、皮肤电子产业提供更好的自供能能源管理策略,实现可独立、稳定、长时间工作的健康数据传感与监测等功能,助力生物医学工程、人机交互界面工程等领域的研究与发展.

感谢香港城市大学生物医学工程系刘一明的讨论和对 实验的帮助.

参考文献

- [1] Yu X, Wang H, Ning X, et al. 2018 Nat. Biomed. Eng. 2 165
- [2] Koo J, MacEwan M R, Kang S K, et al. 2018 Nat. Med. 24 1830
- [3] Ray T R, Choi J, Bandodkar A J, et al. 2019 Chem. Rev. 119

5461

- [4] Wang C, Wang C, Huang Z, et al. 2018 Adv. Mater. 30 1801368
- [5] Carlson A, Bowen A M, Huang Y, et al. 2012 Adv. Mater. 24 5284
- [6] Sim K, Chen S, Li Z, et al. 2019 Nat. Electron. 2 471
- [7] Liu Y, Xu Y, Avila R, et al. 2019 Nanotechnology **30** 414001
- [8] Rogers J A, Nuzzo R G 2005 Mater. Today 8 50
- [9] Widlund T, Yang S, Hsu Y Y, et al. 2014 Int. J. Solids Struct. 51 4026
- [10] Wang B, Bao S, Vinnikova S, et al. 2017 npj Flex. Electron. 1 1
- [11] Xie Z, Ji B, Huo Q 2018 J. Appl. Mech. Trans. ASME 85 045001
- [12] Chen H, Zhu F, Jang K I, et al. 2018 J. Mech. Phys. Solids 120 199
- [13] Guo Q, Koo J, Xie Z, et al. 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1905451
- [14] Xie Z, Avila R, Huang Y, et al. 2019 Adv. Mater. 32 1902767
- [15] Webb R C, Bonifas A P, Behnaz A, et al. 2013 Nat. Mater. 12 938
- [16] Yang J, Shi R, Lou Z, et al. 2019 Small 15 1902801
- [17] Boutry C M, Beker L, Kaizawa Y, et al. 2019 Nat. Biomed. Eng. 3 47
- [18] Wang C C, Li X, Hu H, et al. 2018 Nat. Biomed. Eng. 2 687
- [19] Ma Y, Choi J, Hourlier-Fargette A, et al. 2018 Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 115 11144
- [20] Liu Y, Zhao L, Avila R, et al. 2020 Mater. Today Phys. 13 100199
- [21] Wang Y, Qiu Y, Ameri S K, et al. 2018 npj Flex. Electron. 2 1
- [22] Torrente-Rodríguez R M, Tu J, Yang Y, et al. 2020 Matter 2 921
- $[23]~{\rm Kim}$ S B, Lee K H, Raj M S, et al. 2018 Small 14 1802876
- [24] Bandodkar A J, Gutruf P, Choi J, et al. 2019 Sci. Adv. 5

eaav3294

- $\left[25\right]~$ Goni O, Lee S, Jin H, et al. 2020 PNAS~117~7063
- [26] Lee K H, Ni X, Lee J H J Y, et al. 2019 Nat. Biomed. Eng. 4 148
- [27]~Liu Y, Norton J J S, Qazi R, et al. 2016Sci.~Adv. 2 e1601185
- [28] Shin G, Gomez A M, Al-Hasani R, et al. 2017 Neuron 93 509
- [29] Gutruf P, Rogers J A 2018 Curr. Opin. Neurobiol. 50 42
 [30] Park S II, Brenner D S, Shin G, et al. 2015 Nat. Biotechnol.
- **33** 1280
- [31] Chung H U, Kim B H, Lee J Y, et al. 2019 Science (80-.) 363 eaau0780
- [32] Hong Y J, Jeong H, Cho K W, et al. 2019 Adv. Funct. Mater.
 29 1808247
- [33] Huang Z, Hao Y, Li Y, et al. 2018 Nat. Electron. 1 473
- [34] Yu X, Xie Z, Yu Y, et al. 2019 Nature 575 473
- [35] Liu Y, Wang L, Zhao L, et al. 2020 Adv. Electron. Mater. 6 1901174
- [36] Liu Y, Zhao L, Wang L, et al. 2019 Adv. Mater. Technol. 4 1900744
- [37] Erturk A, Inman D J 2011 Chichester
- [38] Lin Z H, Yang Y, Wu J M, et al. 2012 J. Phys. Chem. Lett. 3 3599
- [39] Niu X, Jia W, Qian S, et al. 2019 ACS Sustain. Chem. Eng. 7 979
- [40] Liu Y, Wang L, Zhao L, et al. 2020 InfoMat 2 318
- [41] Jung J H, Lee M, Hong J Il, et al. 2011 ACS Nano 5 10041
- [42] Kim K H, Lee K Y, Seo J S, et al. 2011 *Small* **7** 2577
- [43] Hwang G T, Park H, Lee J H, et al. 2014 Adv. Mater. 26 4880
- [44] Park K Il, Son J H, Hwang G T, et al. 2014 Adv. Mater. 26 2514
- [45] Dagdeviren C, Yang B D, Su Y, et al. 2014 Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 111 1927
- [46] Arumugam V, Naresh M D, Sanjeevi R 1994 J. Biosci. 19 307

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Stretchable self-powered epidermal electronics from piezoelectric rubber for tactile sensing^{*}

Yao Kuan-Ming¹⁾ Yao Jing-Yi¹⁾ Hai Zhao¹⁾ Li Deng-Feng¹⁾ Xie Zhao-Qian^{2)†} Yu Xin-Ge^{1)‡}

1) (Department of Biomedical Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

2) (State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Department of Engineering Mechanics,

Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

(Received 4 May 2020; revised manuscript received 12 June 2020)

Abstract

Soft, thin, skin-integrated electronics, i.e. epidermal electronics, has become a hotspot in biomedical engineering and drawn great attention for their applications in health monitoring, disease diagnosis and therapies. However, soft powering system is still a challenge for epidermal electronics, since the thickness and weight of the existing flexible energy harvesting and storage devices are very hard to meet the requirements of epidermal electronics. Here we present a stretchable and flexible self-powering epidermal electronic device based on rubbery piezoelectric composites formed by a ternary blend of PDMS, lead zirconate titanate (PZT) and graphene. The mixed PZT rubber is soft, ultra-thin and light weight and intrinsically stretchable. By combining soft PDMS substrate and advanced mechanics designed interdigital electrodes/interconnects, a stretchable and skin-integrated device for tactile sensing is realized. The soft device can not only accurately measure a board range of force from 2.84 kPa to 11.72 kPa but also exhibit great flexibility that can maintain stable performance under various mechanical deformations, such as bending, stretching and twisting. On-skin demonstration tests reveal that this self-powering device can clearly distinguish the differences among mechanical stimulations such as touching, poking, tapping and hitting. Furthermore, the self-powering nature of these devices allows energy to be harvested from daily body actives, for instance, hard touching by hand can lighten up to 15 light-emitting diodes.

Keywords: piezoelectric materials, graphene, flexible electronics, wearable devices

PACS: 87.85.-d, 84.60.-h, 85.50.-n, 81.05.ue

DOI: 10.7498/aps.69.20200664

^{*} Project supported by the City University of Hong Kong Research Grant, China (Grant Nos. 9610423, 9667199) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. DUT20RC(3)032).

[†] Corresponding author. E-mail: zxie@dlut.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xingeyu@cityu.edu.hk

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

蛋白质基忆阻器研究进展

史晨阳 闵光宗 刘向阳

Research progress of protein-based memristor Shi Chen-Yang Min Guang-Zong Liu Xiang-Yang 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 178702 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200617 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200617 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

具有感觉记忆的忆阻器模型

Mathematical model of memristor with sensory memory 物理学报. 2019, 68(1): 018501 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181577

氧化物基忆阻型神经突触器件

Oxide-based memristive neuromorphic synaptic devices 物理学报. 2019, 68(16): 168504 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191262

具有经验学习特性的忆阻器模型分析

Analysis of memristor model with learning-experience behavior 物理学报. 2019, 68(19): 198502 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190808

基于Au/TiO2/FTO结构忆阻器的开关特性与机理研究

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of Au/TiO2/FTO memristor 物理学报. 2018, 67(15): 157302 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180425

基于忆阻器的时滞混沌系统及伪随机序列发生器

A memristor-based time-delay chaotic systems and pseudo-random sequence generator 物理学报. 2017, 66(3): 030502 https://doi.org/10.7498/aps.66.030502

新型忆阻器神经形态电路的设计及其在条件反射行为中的应用

Design of novel memristor-based neuromorphic circuit and its application in classical conditioning 物理学报. 2019, 68(23): 238501 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191023

专题:柔性电子

蛋白质基忆阻器研究进展*

史晨阳1) 闵光宗1) 刘向阳2)†

(厦门大学材料学院,软物质与生物仿生研究院,厦门 361005)
 2)(新加坡国立大学理学院,新加坡 119077)
 (2020年4月27日收到;2020年7月23日收到修改稿)

忆阻器作为一种可实现高密度、多功能、低功耗、多级数据存储的新型电子元器件,为电路结构设计、 信息存储理论及突触仿生模拟等领域带来了重大变革.在广泛的忆阻器种类中,蛋白质基忆阻器由于具有结 构可控降解、原料丰富低廉、生物兼容等优势,在可植入计算、人机交互、人机结合等前沿信息技术领域有着 其他材料基忆阻器无可比拟的天然优势,因此被视为是构建下一代高科技信息电子产品最具潜力的候选者. 本文归纳了近期蛋白质基忆阻器的研究进展,首先总结了部分蛋白质的研究进展,包含被广泛研究的鸡蛋白 蛋白及性能优越的人工重组蛋白等,然后进一步介绍了蚕丝蛋白基忆阻器的研究历程,详细介绍了功能化策 略所带给蚕丝蛋白基介观忆阻器的性能提升,并分析了功能化蚕丝蛋白结构与性能之间的构效关系.最后对 蛋白质基忆阻器性能进行了综合分析,并展望了该生物电子器件的未来发展契机.

关键词:介观功能化,蛋白质,忆阻器,电子器件 PACS: 87.85.jf,73.40.Rw,81.07.-b

DOI: 10.7498/aps.69.20200617

1 引 言

忆阻器 (又称阻变存储器) 是继电阻、电容、电 感之后的第四类无源电子元件, 是一种很有前途的 新型非线性电子元件. 忆阻器是"记忆"和"电阻"的 缩写, 可以被认为是一个电阻内存, 具有结构简 单、运行速度快、功耗低、适用于三维超高密度集 成等优点, 可以同时进行数据存储和计算操作, 被 认为是突破"冯·诺依曼模型"局限的关键高新技术, 可用于制造工艺极限所允许的最小尺寸之内纳米 器件及相应超高密度存储电路^[1-9]. 因此关于忆阻 器的研究也成为当下材料、信息、电子等领域的热 门方向, 而如何开发高性能忆阻材料体系来满足忆 阻器的使用条件和应用性能需求, 也成了科研工作 者密切关注的科学问题. 经过近几年的研究, 有多 种材料相继被证实可构筑忆阻器件,比如二元及多 元氧化物、有机高分子聚合材料、硫族化合物等, 这些材料在未来的新型纳米材料电子阻变存储器 件和量子计算机等领域内都具有广泛的应用前 景^[10-18].

蛋白质材料经过数百万年的进化,拥有近乎完 美的结构和功能,其中电子传递是最基本、最精细 的生物过程之一.蛋白质材料基忆阻器是一种真正 的生物材料,可制备仿生神经网络电子元器件,在 边缘计算、可植入计算,以及实现直接人机交互、 人机结合方面,有着现有无机元器件无法比拟的应 用前景.因此,开发高性能、长期稳定的蛋白质基 忆阻器件,以及构建具有存储逻辑运算功能的模 块,对以上目标的实现具有重大意义^[19].此外,当 下的信息时代,手机、个人电脑、电视等消费型电 子产品性能的显著提高,导致了数据存储设备的需

* 国家自然科学基金 (批准号: U1405226)、厦门市科技项目 (批准号: 3502Z20183012) 和广东省科技规划项目 (批准号: 2018B030331001) 资助的课题.

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

[†] 通信作者. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg

求呈指数级增长[20-23]. 但由于硅基消费电子产品 的短寿命而造成大量的电子垃圾产生,导致出现紧 迫的生态问题. 根据联合国环境规划署公布的一份 报告,每年有超过5000万吨的电子垃圾被产生和 丢弃,此外,这些电子垃圾通常含有各种不可降解 的有毒成分,不仅影响生活环境,而且对人体健康 有害[20-22]. 因此这种巨大的数据存储设备需求和 环境保护需求所带来的压力,激发了绿色电子存储 器件的发展.研究指出灵活性、可拉伸性和生物相 容性是作为该类器件材料的三个关键和基本特 性[7,24]. 在这方面,蛋白质材料因其良好的生物相 容性、可控生物降解性、显著的机械韧性等,引起 了人们的广泛关注,被认为是当下发展高性能绿色 柔性电子件的理想材料^[25],可作为电子器件中的 关键材料,有望替代传统无机半导体.基于蛋白质 材料在存储电子器件领域的应用愈发重要,本文综 述了目前蛋白质材料基阻变存储器的最新发展现 状,并展望了该类器件的发展前景.

2 蛋白质材料基忆阻器

随着电子器件领域的蓬勃发展以及人们对产 品使用需求的提升,在器件材料的选取上,考虑到 生物相容性,绿色经济环保,以及可植入可穿戴特 性,研究者们将目光越来越集中在天然材料上,以 蚕丝蛋白、鸡蛋白蛋白等为代表的蛋白质材料也成 了电子器件领域广泛研究的对象^[25-27].众所周知, 蛋白质是一种由多种氨基酸结合形成肽链并弯曲 折叠成具备一定空间结构的物质,属于天然高分子 材料,具有可降解、可吸收、对环境友好等特性^[28]. 从生物学适用性的角度来看,蛋白质材料还具有生 物相容性、可植入性和低成本生产的特点^{10]}.同时, 蛋白质材料由于其高度的灵活性、形状多样性和重 量轻,可以实现可折叠、可拉伸、可穿戴应用,研究 表明蛋白质材料中的氨基酸残基具有优异的离子 结合能力,因此在电场作用下,有助于形成导电细 丝路径,使得多数蛋白质都能表现出典型的阻变切 换现象^[29-31]. 经过近年来的深入研究, 蛋白质基阻 变存储器得到了蓬勃发展,加速了绿色电子器件的 普及,颠覆了传统电子设备的概念.图1是蛋白质 基阻变存储器的发展历程,历经了对天然蛋白简单 的测试,到研究功能化组装对蛋白质基忆阻器的优 化以及人工设计重组蛋白等领域的探索,蛋白质基 忆阻器一直行走在新型电子器件的研究前沿,展示 出卓越的应用潜能,推动了生物仿生、生物物理和 软物质等领域的发展,本文将对非蚕丝蛋白类蛋白 基忆阻器和蚕丝蛋白类忆阻器两大部分进行综述 报告,同时根据其结构工程差异,将蚕丝蛋白类忆 阻器分为常规蚕丝蛋白类忆阻器和功能化蚕丝蛋 白介观忆阻器两部分内容.

3 非蚕丝蛋白材料基忆阻器

蛋白质材料得益于其种类繁多、产量丰富、 价格低廉及加工制备简单等优势也愈发引起电 子器件领域的重视, 掀起研究热潮. 诸如鸡蛋白蛋 白、丝胶蛋白、铁蛋白、S-layer 蛋白等, 都被证实 具备典型的阻变切换特性, 可实现数据存储, 因 此也都被视作潜在的新型电子材料而被深入研 究^[32-35].





178702-2

蜘蛛丝作为机械力学性能极其优异的天然生 物材料而广为人知,报告指出从中提取的蛛丝蛋白 也被证实具备典型的阻变存储效应,但其器件开关 电压相对较高,分别是打开电压为-4.8 V,关闭电 压为 4.2 V, 且开关比 (OFF/ON ratio) 数值较低, 约稳定在 6[36]. 而作为蚕丝加工副产品的丝胶蛋白 同样被证实具备优异的忆阻切换性能, 丝胶蛋白 由 18 个氨基酸组成,其中大部分具有强极性基团, 如羟基、羧基、氨基等,在天然蚕丝纤维结构中包 裹纤维内部的蚕丝蛋白,是一种稳定、不易氧化的 水溶性可生物降解材料[33].其次,丝胶能形成均匀 致密的薄膜,在自然状态下具有绝缘性能,是阻变 存储材料绝佳的潜在候选者^[33]. 如图 2(a) 所示, Chen 课题组^[33] 通过以丝胶蛋白作为阻变材料, 以 银 (Ag) 作为上电极, 金 (Au) 作为下电极构建得 到新型忆阻器,其开关比可达106,保持时长超过 10³ s (如图 2(b) 所示), 并证实在此基础上, 使用 不同的限定电流可实现阻变存储器的多级存储. 阐 述电子器件的忆阻效应源于电荷载流子的捕获/脱 捕获,此外,该工作还成功地在柔性基质上对该丝 胶蛋白基阻变存储器进行了多级阻变存储测试,证 实这种基于环保生物材料的高性能柔性存储设备 将在未来的数据存储中占有一席之地.

大多数天然蛋白质属于球状蛋白质,通过许多 弱化学键连接在一起,在蛋白质材料加工成薄膜过 程中,即热烘烤过程中,弱键断裂,蛋白质分子的 两个主要化学键(肽键和二硫键)交联,其中二硫 键的形成是不可逆的过程,是热交联的固体蛋白膜 生成的原因[37]. 在球状蛋白质中, 鸡蛋白蛋白因其 质量稳定,提取简单被广泛用以构建蛋白质基忆阻 器,鸡蛋白蛋白由大约10%的蛋白质(包括卵清蛋 白、共白蛋白、卵形核、溶菌酶、球蛋白和卵形核蛋 白)和90%的水组成^[29].鸡蛋白蛋白可以直接从 新鲜鸡蛋中高效提取(图 3(a)),无需额外的化学提 纯或提取,且未经处理的鸡蛋白蛋白具有很高的黏 度,这意味着它从蛋黄中分离出来后可以直接旋转 到清洗过的导电基底上,降低了器件制造成本和使 用方法的复杂性. Chen 等[27] 报道了具有 Al/鸡蛋 白蛋白/ITO 结构的鸡蛋白蛋白基阻变存储器,器 件性能优异, 开关比达到 103, 保持时间超过 104 s, 证实金属离子在电场作用下的氧扩散和电化学氧 化还原反应是导电细丝形成和断裂的主要物理机



图 2 (a) 丝胶蛋白基忆阻器的器件结构示意图; (b) 器件的保持特性; (c) 不同限定电流下的 LV 循环性能; (d) 不同限定电流下 的高低阻态分布^[3]

Fig. 2. (a) Schema of sericin memristor; (b) the retention characteristics of the device; (c) typical I-V curves of the device under different compliance currents; (d) the resistance of the device with different compliance currents^[33].



图 3 鸡蛋白蛋白基忆阻器 (a) W/鸡蛋白蛋白/ITO/PET 忆阻器的制造工艺和原理图; (b) 器件高低阻态与弯曲长度的关系; (c) 来自同一阵列的 3 个不同忆阻器单元的 *LV* 曲线的叠加; (d) 正向偏压下忆阻器在不同温度下的高低阻态值分布; 具有不同蛋 白质链的氨基酸之间的 (e) 肽键和 (f) 二硫键合成的一般方案; (g) 蛋白质基忆阻器的四个切换过程的示意图: (i) 忆阻器的初始 状态, 其中金属 Mg 和金属 W 分别作为顶部和底部电极, 彩色球体代表不同的离子; (ii) 当施加正电压后, 顶部电极上的离子沿 着电场移动, 并在蛋白层的强电场区域中局部聚集; (iii) 同时从底部电极注入的电子还原金属离子 (例如 Fe³⁺和 Mg²⁺) 形成金属 元素.在特定的电压下, 形成导电细丝以连接顶部和底部电极, 然后开启设备低阻态 (LRS); (iv) 当施加关闭电压时, 导电丝由于 金属元素被来自顶部电极的注入电子氧化而在顶部电极附近断裂, 器件逐渐返回到高阻态 (HRS)^[20,32]

Fig. 3. Schema of egg albumen memristor: (a) Proposed fabrication process and schematic of a W/egg albumen/ITO/PET memristor; (b) extracted device HRS and LRS versus bending length; (c) superposition of I-V curves for 3 different memristor cells from the same cross-bar array measured 15 times each; (d) the HRS and LRS resistances of a memristor cell under different temperature with positive bias; general of scheme of peptide bonds (e) and disulfide bonds (f) synthesis between amino acids with different protein chains; (g) schematic drawings of the four switching processes for an albumen-based memristor: (i) Initial state of a memristor with Mg and W as the top and bottom electrode, respectively. The colorful spheres represent different ions; (ii) when a positive voltage is applied to the top electrode, ions move along the electric field, and accumulate locally in strong field regions in the albumen layer; (iii) meanwhile injected electrons from the bottom electrode reduce metallic ions such as Fe³⁺ and Mg²⁺ to metal elements. At a specific voltage, the filaments are formed to connect the top and bottom electrodes electrically, and the device is turned on, i.e. the LRS; (iv) when applying a reset voltage, the conductive filaments are broken due to the oxidation of the metal elements by the injected electrons from the top electrode, the filaments are ruptured near the top electrode and the device gradually returns to the HRS^[29,32].

制, 而鸡蛋白蛋白中蕴含的铁离子是两个电极之间 最适合电子转移的介质. Yan 课题组^[32]以钨 (W) 金属作为上电极, 柔性导电玻璃 (ITO-PET) 作为底电极,构建出新型鸡蛋白蛋白材料基忆阻 器(图 3(a)),该器件在机械弯曲条件下工作正常, 性能无明显下降(图 3(b)),展示出良好的柔性阻 变存储性能. Zhu 课题组^[75]以 Ag 作为上电极, ITO 作为下电极, 构建出的新型鸡蛋白蛋白基忆 阻器,具备较快的器件擦写速度 (75 ns),同时其开 关电压也较低, 分别保持在 0.6 V/-0.7 V. 众所周 知,有机类和生物材料类忆阻器通常面临开关电压 阈值分散宽泛的缺陷,而浙江大学 He 团队^[29].通 过以镁 (Mg) 金属作为上电极, W 金属作为下电 极,以鸡蛋白蛋白作为存储材料构建出开关电压分 布较为狭窄的蛋白质基忆阻器,其开启电压为(1.0 ± 0.4) V, 关闭电压为 (-0.8 ± 0.25) V(图 3(c)), 虽然该器件的开关电压范围仍有波动,但要比 Chen 等使用鸡蛋白蛋白甚至其他蛋白所报道的范 围窄得多.蛋白质基忆阻器的打开电压和关闭电压 的分散是由于如图 3(g) 所示导电丝的随机生长破 裂造成的,作者认为该器件性能得到优化提升的部 分原因是使用稀释的鸡蛋白蛋白溶液沉积的蛋白 膜具有良好的均匀性,一定程度上使得导电丝生长 破裂更均匀. 有趣的是, 该鸡蛋白蛋白基忆阻器还 表现出对温度的依赖性很小,即不同温度下器件具 有稳定的高低阻值. 这是由于负责阻变行为的导电 细丝由各种金属离子和元素组成,并且细丝的传导 是欧姆传导 (可能不是连续路径)和跳跃传导的混 合物.金属的传导率具有负温度系数,而跳跃传导 具有正温度系数. 如该文中所观察到的, 两种传导 综合的影响导致无温度依赖性或温度依赖性较弱 的特性 (图 3(g)), 除此之外, He 课题组^[29] 还研究 了使用不同电极材料 (包括 Mg, WAl 和 Ag) 的鸡 蛋白蛋白基忆阻器件的性能,结果显示都具有良好 的电阻开关性能,从而验证了该鸡蛋白蛋白阻变存 储器的阻变开关行为是由蛋白膜本身决定的.

在其他工作中,人们发现金属蛋白亦具备优异的开关存储性能.如铁蛋白,铁蛋白是细胞内主要的铁储存蛋白,是由 24 个多肽亚基组成的球形空壳,蛋白质外壳的内径和外径分别约为 6 nm 和 12 nm,具有储存和释放铁的能力,在体内保持适当的水平以维持某些生理功能^[38].值得注意的是,铁离子可以在电场作用下从外壳中释放出来,这可

能是观测到的电阻开关效应的原因^[39]. 如图 4(a) 所示, Meng 课题组^[39]将铁蛋白整合到通过化学方 法而非物理方法生成的精确纳米间隙中,从而实现 阻变存储行为.同时铁蛋白的蛋白笼具有独特的高 负载能力,可通过调节铁含量来调控记忆器件的性 能(图 4(b)),这一过程可归因于无机铁络合核结 构在高浓度铁作用下具有较高的氧化还原活性,铁 的负载量越大,其记忆性能越好,铁的高负载导致 更多的铁从铁蛋白核心释放,导致铁(II)离子被运 输到蛋白笼外. 随后 Zhang 课题组^[34]利用马脾脏 的铁蛋白,在Si/SiO2基底上构建出Pt/铁蛋白/ Pt 三明治型忆阻器件 (如图 4(c) 所示), 其中蛋白 质薄膜厚度达到 250 nm,器件的开启电压是 1.3 V, 关闭电压为-0.4 V. 作者³⁴用导电原子力 显微镜 (C-AFM) 对铁蛋白基忆阻器件的进行了局 部导电研究,结果表明了铁蛋白基器件中的阻变特 性是由导电细丝传导机制引起的,由于电极所采用 的是化学惰性的铂电极,因此,他们提出铁离子是 铁蛋白基器件中所生成导电细丝的来源.即当外加 电压作用于铁蛋白基器件时,铁离子可以通过电化 学反应还原为亚铁离子,因为它们比铁质区域更容 易漂移,导电性更好,导电丝的断裂是由于亚铁离 子在反向氧化成铁离子引起的. 在其他针对铁蛋白 基忆阻器件的研究中, Ko 课题组^[40] 曾报告多层纳 米蛋白质颗粒可用于非易失性存储设备,利用导电 原子力显微镜 (C-AFM) 表征也证实了局部导电丝 通路的形成 (如图 4(e) 所示), 阐明铁蛋白纳米颗 粒膜中的可逆电阻变化可能是由 Fe³⁺/Fe²⁺氧化还 原对的电荷俘获/释放所致.该研究表明,可以将 一个约 12 nm 大小的铁蛋白纳米颗粒用作纳米级 存储设备,此外,逐层组装的蛋白质多层设备可以 通过分子水平操作扩展到具有可调存储性能的生 物启发电子产品.

在蛋白质基忆阻器的研究热潮下,除了以上这些常见的蛋白质被证实可以实现阻变存储性能以外,还有诸如微生物中所提取的蛋白以及人工重组蛋白质也被深入研究其相应的阻变存储性能^[31,35,41]. S-layer(surface layer)是由单分子蛋白质或糖蛋白重复排列形成的二维生物膜结构,源自细菌和古菌细胞壁的最外层,常见于嗜酸乳杆菌,鸡胆单胞菌, 乳杆菌,酪蛋白,布氏乳杆菌,保加利亚乳杆菌,开 菲尔乳杆菌和短乳杆菌等^[42-44]. S-layer 蛋白的分 子量在 40 至 200 kDa 之间,在亚纳米水平上具有





Fig. 4. Ferritin based memristor: (a) Illustration of the fabrication of a single nanorod device with ferritin nanocage spanning OWLgenerated about 12 nm gap; (b) ON/OFF ratio of ferritin-based memristive nanodevices with different Fe loading (the color intensity of the protein nanocage core indicates the density of Fe atom); (c) schematic diagram of ferritin, the spherical shell consists of peptide subunits (green) and the mineral core consisting of hydrous iron oxide (orange), lower right panel is the schematic illustration of the Pt/ferritin/Pt memristor on the SiO₂/Si substrate; (d) switching voltage distributions of the non-volatile memory; (e) $I \cdot V$ curve and CS-AFM images of (PAH/ferritin)3 multilayers in the ON (Region 3) and OFF state (Region 4) during positive voltage sweep, and the ON (Region 1) and OFF (Region 2) state during negative voltage sweep, respectively. CS-AFM images of multilayer devices were measured from the respective regions in the I-V curve of a (PAH/ferritin)₃ multilayer device. The formation of conductive filamentary paths was confirmed by CS-AFM characterizations. In this case, an electrochemically inert Pt tip was used as a top electrode instead of the Ag electrode. The formation and rupture of the randomly distributed paths were observed after "SET" processes (i.e., switching from low-current (OFF) to high-current (ON) state) and "RESET" (i.e., switching from high-current (ON) to low-current (OFF) state)^[34,39,40]. 高度多孔且形状不一的晶格结构 (约 10 nm 厚的 蛋白网状结构)、可在体外重新结晶及与外源蛋白 融合,因此成为生物纳米技术和仿生学模式应用的 良好候选材料^[44-46].如图 5(a)所示,Moudgil等^[35] 于 2018年首次提出了一种由 S-layer 蛋白构成的 柔性阻变存储器 (Al/S-layer 蛋白/ITO/PET),该 器件能够双稳态切换到低阻状态 (LRS)和高阻状 态 (HRS),具有高稳定性和较长的保留时间 (> 4 × 10³ s),可实现 500 次循环测试 (图 5(b)),并且 该设备可承受超过 100 次弯曲的阻变性能测试,符 合生物可穿戴电子设备的预期适用性. 作者认为 S-layer 蛋白质基阻变存储器的传导机制基于电荷 载流子的俘获/去俘获以及通过被俘获的电荷载流 子路径生长. 另一种常从人体唾液和蛋清中提取的 溶菌酶也被证实具备优异阻变性能, 以其作为阻变 材料所构建的忆阻器展示出 100 ns 的器件擦写速 度, 且在溶菌酶材料层之间插入绝缘聚电解质 (PEs) 可显著提高了器件的存储性能, 开关比从最 初的 10² 提高至 10^{6[47]}. 基于考虑具有遗传工程性 质的重组蛋白 (例如包含 hexa-His-tag) 是否能够



图 5 (a) S-layer 蛋白基忆阻器的器件结构示意图; (b) 器件的循环稳定性; (c) 重组蛋白 rDnaJ 基忆阻器的器件结构示意图; (d) 器件 *LV*循环曲线; (e) 用于观察导电细丝的导电原子力显微镜测试原理图及相应的电流映射图像; (f) 重组蛋白基忆阻器的 柔性性能,在不同弯曲曲率下的阻值分布^[35,41]

Fig. 5. (a) Schema of S-layer protein memristor; (b) endurance characteristics; (c) schematic diagrams of the fabricated rDnaJ device arrays; (d) I - V characteristics of the rDnaJ based memristor; (e) schematic diagram of the CAFM used to observe the conductive filaments. CAFM current mapping image of a conductive filament in the rDnaJ-device after removing the top Cu electrode. The inset shows an enlarged CAFM image of the indicated area; (f) resistance as a function of bending radius for the rDnaJ device fabricated on the flexible PET substrate^[35,41].

比天然蛋白在阻变存储器件中作为开关层产生更 强的性能,韩国 SKKU 高级纳米技术研究所的 Jang 课题组^[4] 通过利用热变性蛋白质 (hexa-His标记的重组分子伴侣蛋白 DnaJ(rDnaJ)) 作为 Cu/rDnaJ/Pt 器件的阻变层来制造高性能的阻变 存储器件 (图 5(c)). 如图 5(d)所示,这种新颖的重 组蛋白基阻变存储器展示出极低的器件打开电压 (约 0.12 V) 和复位电压 (约-0.08 V), 以及较高的 开关比 (> 10⁶) 和较长的性能保留时间 (> 10⁶ s). 通过导电原子力显微镜研究其阻变行为,证实在金 属电极之间的热变性 rDnaJ 蛋白质层可通过调整 蛋白质中氨基酸残基的金属螯合性能来控制铜导 电细丝的形成/断裂,获取高性能的非易失性阻变 存储性能 (图 5(e)). 此外, 在柔性基底上, 该器件 依然保持优异的阻变存储性能 (图 5(f)), 说明该蛋 白质可实现柔性阻变存储器的构建,这也证实重组 类蛋白在记忆存储电子领域具有很大的研究价 值^[41],该研究开辟了一种新的方法,即利用具有工 程性质的重组蛋白作为强大的构建块,以适应下一

代生物相容性、灵活性、高性能和低功耗电子产品 的要求.

蛋白质材料因其溶液可加工性、生物相容性和 生物可再吸收性等优点,已成为生物可降解和瞬态 电子器件的重要组成部分. 早于 2017 年 Ko 课题 组^[48]和 Singh 课题组^[49]分别证实了角蛋白可用 以构建有机薄膜晶体管,并展示出优异的电学性 能. 直到 2019 年 Lin 等^[50] 发现角蛋白亦可构建为 三明治型阻变存储器 (如图 6(a) 所示), 同样展现 出优异的阻变存储性能.角蛋白是一种含硫元素的 纤维结构类蛋白,广泛存在于羊毛、毛发、羽毛、指 甲和爬行动物的皮肤中,是包含一系列非共价相互 作用(静电力、疏水性、氢键)的结构蛋白,具有强 健的物理特性,作为一种新型的功能材料,近年来 在生物学、医学、材料科学等领域得到了广泛的应 用[51-54]. 与其他动物来源相比, 人发角蛋白、羽毛 角蛋白具有明显的优势,其来源丰富、价格低廉, 在酸性或碱性条件下,通过还原剂的调和很容易获 得可溶性再生人发角蛋白⁵⁵. Lin 等⁵⁰发现该人



图 6 (a) 人发角蛋白结构及相应忆阻器的器件结构示意图; (b) 器件的开关电压分布; (c) 器件的保持特性; (d) 器件可稳定循环 150次^[50,55]

Fig. 6. (a) Schematic diagrams of keratin from human hair, and the fabrication process of Ag/keratin/FTO memory devices; (b) set and reset voltage distributions collected from eight different devices; (c) the retention characteristics of the device; (d) distribution of the HRS and LRS over 150 consecutive cycles^[50,55].

发角蛋白薄膜作为阻变存储器的绝缘阻变层,具有 良好的电学性能、高透过率和物理瞬态特性.这种 角蛋白基非易失性存储器件表现出稳定重复的开 关性能、集中分布的开关电压(约±1.5 V)(图 6(b)), 开关比超过10³,保持特性达10⁴ s(图 6(c)).此外, 角蛋白薄膜可以在在去离子水中30 min 内实现溶 解,呈现出记忆器件潜在的生物降解性和物理瞬态 特性^[50].Guo等^[55]也采用人发角蛋白作为阻变存 储材料构建出新型忆阻器,数据显示该角蛋白基忆 阻器可在历经150次循环后仍保持稳定的开关比 (图 6(d)),且更换导电基底仍保持良好的开关性 能,证实角蛋白作为一种可再生的自然资源,可以 应用于忆阻开关器件中,缓解产能过剩问题,这将 指导研究人员合理利用废弃资源,为发展绿色电子 器件的提供了一个很好的范例.

4 蚕丝蛋白材料基忆阻器

4.1 常规蚕丝蛋白材料基忆阻器

在蛋白质基阻变材料的研究热潮下,蚕丝蛋白 因其良好的物理化学特性,优异的生物兼容性,突 出的柔韧力学性能等而被视为"明星材料",得以深 入研究. 蚕丝蛋白是一种从蚕丝中提取的高分子纤 维蛋白,由18种氨基酸组成,其中甘氨酸、丝氨 酸、丙氨酸占比数量约80%以上[28].再生蚕丝蛋白 是一种典型的介观多级结构材料, Liu 课题组^[56-60] 研究结果表明蚕丝蛋白是一种通过"渔网状"的拓 扑结构形成的纳米微晶网络,即通过分子内 β-折 叠结构有序排列形成的 β-微晶,由无定形链连接 起来形成纳米短纤结构,而这种独特的介观网络结 构,也使得蚕丝蛋白可以通过物理或化学交联后处 理,功能化组装等方式快速高效实现性能的额外附 加和提升,说明蚕丝蛋白是一种具备极大应用改造 潜能的工程性蛋白质材料. 在忆阻器的研究领域 中,近年来被广泛研究的蚕丝蛋白展示了其作为存 储介质材料的巨大应用潜能. 2012 年 Hota 课题组^[61] 通过将蚕丝蛋白薄膜作为存储介质,以常规的三明 治型器件结构构建蛋白质基忆阻器 (图 7(a)), 首次 证实了蚕丝蛋白材料具备典型的双极记忆开关特 性,并利用扫描隧道显微镜探测纳米尺度的局部传 导行为,通过循环伏安法的测量阐明蚕丝蛋白膜中 载流子捕获或逃逸的物理模型,证实其开关机制源 自离子效应下的导电丝切换. 随后该课题继续发文 称通过低频噪声 (LFN) 研究表明, 蚕丝蛋白基忆 阻器中的电流波动是由于导电路径附近所存在陷 阱而引起的, 首次证实在适当的偏压下, 蚕丝蛋白 酰胺 I 区域主要响应材料中的电导率的变化, 即在 不同的偏压下, 蚕丝蛋白的酰胺 I 区表现出多级电 导率特性, 从而引发了蚕丝蛋白基器件的记忆电阻 开关效应^[62].

新加坡南洋理工大学 Chen 课题组^[63]以 Au作为底电极, Ag作为上电极, 也成功构建得 到蚕丝蛋白基忆阻器 (图 8(a)), 其开关比可达 107,保持特性时长约 4500 s (如图 8(c) 所示),同 时其器件打开和关闭的阈值电压分别分布在 1.3-3.4 V和-0.5---1.3 V,证实蚕丝蛋白是可以 作为非易失性随机存储器的候选电子材料. 随后该 课题组^{64]}继续围绕蚕丝蛋白基忆阻器进行器件优 化,如将常见的硅 (Si) 或氧化铟锡导电玻璃 (ITO)等硬质导电基地底更换为柔性轻质的蚕丝 蛋白膜,实现了 Ag/蚕丝蛋白/Au/蚕丝蛋白的柔 性蛋白质基忆阻器构建,可获得比重仅 0.4 mg/cm² 的不易察觉的忆阻器件,比传统硅基底轻 320 倍, 比办公用纸轻 20 倍,可由一根头发维持 (图 8(d)), 同时其开关比为 10⁵, 保持特性时长约 10⁴ s (图 8(f)). 除此之外,该课题组⁶⁵继续通过对蚕丝蛋白的物 理暂态电阻性开关存储器件的开发,证实基于蚕丝 蛋白的暂态生物兼容电子系统集成技术具有很大 的潜力,即将金属 Mg 作为上下导电电极,构建出 架构为 Mg/蚕丝蛋白/Mg/Au/蚕丝蛋白型的忆阻 器件 (图 8(g)), 其开关比为 10², 保持特性时长约 10⁴ s, 该工作的亮点在于该器件可以完全溶解在去 离子水 (DI) 或磷酸盐缓冲盐水 (PBS, pH 值为 7.4) 中 (图 8(h)), 证明所提出的基于蚕丝蛋白的暂 态存储器件在安全数据存储系统、生物相容性和可 植入电子器件方面具有巨大的应用潜力.此外,近 期 Lee 课题组 [66] 利用紫外光刻技术制备出蚕丝蛋 白基忆阻器阵列(图 8(j)),其器件开启电压约在 3 V,并且在弯曲半径为 1.3 mm 的圆柱体上弯曲 时性能保持不变 (图 8(k)). 综合这部分的研究说明 蚕丝蛋白在制备过程中具有良好的生物相容性和 可降解性, 演示的透明性和轻量级特性是可穿戴和 可植入系统的电子元件所需要的,将这种灵活、透 明、轻便和可生物降解的忆阻器集成到可穿戴和可 植入的生物/医疗设备中,将在较小的占用空间内 提供通用的内存模式.



图 7 Hota 课题组^[61] 所构建的蚕丝蛋白材料基忆阻器 (a) 蚕丝蛋白基忆阻器的 *LV*特性,其中插图的上图展示的是装配好的 忆阻器器件的原理图,下图显示其等效电路模型,该电路由与忆阻器并联的整流器组成;(b) 蚕丝蛋白基忆阻器在 SET 和 RESET 条件下的纳米级电导率映射,扫描隧道显微镜图像显示在 SET 条件下,高密度的导电斑点或导电丝形成,而在 RESET 条件下,导电斑点或导电丝消失;(c) 用以解释蚕丝蛋白基忆阻器开关机制的物理模型:(i) 原始设备条件,即在施加任何 偏压之前,(ii) 在正偏压下达到 SET 条件时,在 SET 状态,当发生局部氧化 (SF⁺) 且密度达到临界值时,发生软击穿 (soft breakdown) 以形成渗滤路径,(iii) 通过负偏置实现复位条件.由于导电 SF⁺路径断裂,该设备返回到新的 HRS

Fig. 7. Silk fibroin-based memristors prepared by Hota's research group^[61]: (a) The *I-V* characteristics of silk fibroin-based memristors. The corresponding schematic of fabricated memristor device is shown in upper inset. The equivalent circuit model consists of a rectifier in parallel with a memristor is shown in lower inset. (b) Nanoscale conductivity mapping of silk fibroin based memristors under SET and RESET conditions. The STM image shows a higher density of conducting spots or conducting filaments formation during SET condition while those disappear during RESET condition. (c) Proposed physical to explain the switching mechanism of silk fibroin based memristors: (i) Original device conditions, before any bias is applied. (ii) Forming/SET condition is achieved with positive bias. During SET condition local oxidation (SF^+) takes place and a soft breakdown event occurs when the density of SF^+ reaches a critical value such that a percolation path is formed. (iii) A reset condition is achieved by negative bias. As the conductive SF^+ path breaks, the device returns to its fresh-like HRS.

4.2 功能化蚕丝蛋白介观忆阻器

从上述报告中可以看出,近年来蚕丝蛋白常被 用作电子器件的底物和封装层,经过简单的器件构 筑,可应用于电子器件的阻变层,并表现出典型的 电阻开关效应.但上述的报告多是简单的利用了蚕 丝蛋白涂膜性能好,绿色环保性及生物相容性好等 本征特点,并未拓展优化蚕丝蛋白介观结构下所蕴 含的器件潜能^[24].常规的蚕丝蛋白基忆阻器以及 其他类别的蛋白质基忆阻器往往面临蛋白质材料 在器件领域的本征缺点,即在偏压电场下,蛋白质 材料结构不稳定常常导致器件能耗高,循环稳定性 差,擦写速度慢,数据保持时短等,这些缺点也是 整个有机材料类忆阻器领域所面临的棘手问题^[11]. 考虑到蛋白质类忆阻器在实现生物兼容可植入,柔性贴合可穿戴,价格低廉易获取及环保可持续发展等方面具备其他类材料所不能及的巨大潜能,因此如何在不影响蛋白质原有性能上,实现提升蛋白质基忆阻器性能也成为近年来的热点探索方向.

蚕丝蛋白材料是具有介观结构的软物质材料, 其宏观性能取决于介观结构,而非纳米尺度或原子 尺度,所以优化介观结构,实现介观结构可控成为 提升蚕丝蛋白材料性能的必要策略^[67];而基于这 种特殊的介观网络多级结构,通过引入功能性组 分,如纳米金属簇、导电聚合物、多肽分子等,可在 不影响其原有性能的情况下,赋予蚕丝蛋白材料额 外的性能,其中一些导电组分的引入可创造出全新 的蚕丝介观电子功能材料,实现蚕丝蛋白材料电子 性能的革新^[24,68]. Liu 课题组^[24]将纳米尺度大小的 贵金属粒子簇,"镶嵌"在蚕丝介观网络结构中,形 成了无数的介观电势阱.这使得带电粒子能快速、 有效地在蚕丝蛋白网络中"跳跃".也基于此材料, 他们首次构建出了高性能、高稳定性、低能耗的新 型功能化蚕丝蛋白基忆阻器及人工神经突触,并成 功开发高性能全天然生物神经网络计算电子元器 件.与同类有机生物元器件相比,其速度是有机生 物材料的上百倍,耗电只是最好的同类有机生物电 子器件的 1/10,开关比达到 10³,重复性、稳定性远



图 8 蚕丝蛋白材料基忆阻器 (a)蚕丝蛋白基忆阻器的器件结构示意图; (b)该蚕丝蛋白基忆阻器的 *FV*特性曲线; (c)器件相应的保持特性; (d)可由一根头发维持的 2 cm × 2 cm 大小的忆阻器照片展示; (e)该轻质蚕丝蛋白基忆阻器的 *FV*特性曲线; (f)器件相应的保持特性; (g)瞬态蚕丝蛋白基忆阻器的器件结构示意图,由于 Mg 具有良好的生物相容性,可溶于水和生理环境,因此选择 Mg 作为电极; (h), (i)室温下,存储设备在 DI 水中溶解的时间序列; (j)单个蚕丝蛋白基存储器单元在 12 × 12 阵列单元中的扫描电镜图像,单个蚕丝蛋白图案夹在底部和顶部电极之间; (k)制成的忆阻器阵列在 1.3 mm的曲率半径的圆柱体上滚动图示; (l)蚕丝蛋白薄膜阵列的 *FV*特性^[63-66]

Fig. 8. The silk fibroin based memristor: (a) Model of silk fibroin based memristor; (b) I-V characteristic curve of the silk fibroin based memristor; (c) the corresponding retention characteristics of the device; (d) the photograph display of a 2 cm \times 2 cm memristor that can be sustained by a human hair; (e) I-V characteristic curve of the light silk fibroin-based memristor; (f) the corresponding retention characteristic of the transient resistive switching memory device, Mg has good biocompatibility and is soluble in water and physiological environment; (h), (i)time sequence of dissolution of the memory devices in DI water at room temperature; (j) scanning electron microscope image of a single silk fibroin-based memristor array is scrolled on a cylinder with a radius of curvature of 1.3 mm; (l) I-V characteristics of silk fibroin arrays^[63.66].

远超越同类有机生物电子器件,可应用于人工智能 等复杂网络计算[24]. 《科技日报》曾以"纳米黄金 粒子出手蚕丝变身超快蛋白质基忆阻器"为题,对 该工作进行了详细报道. 如图 9 所示, Liu 课题组^[24] 通过金属纳米簇对蚕丝蛋白材料实现介观功能化, 将金属纳米簇引入到蚕丝蛋白基体材料中,利用模 板成核过程,作为纳米种子的功能物质可引发蚕丝 蛋白纳米纤维网络的重构,形成稳定的新功能化介 观蛋白质材料,并将该功能化蚕丝蛋白材料作为阻 变介质层构建出新型功能化蚕丝蛋白基忆阻器,利 用功能物质金属纳米簇所赋予的额外电学响应,实 现阻变性能的优化. 作者通过调控金属纳米簇的加 入量,发现当金属纳米簇加入量达到一定值后,蚕 丝蛋白薄膜表面将出现由金属纳米簇富集而导致 的纳米环形貌, 如图 9(b) 所示, 且该纳米环区域在 电场检测下呈现较低电势,如同电子势阱(图 9(c)). 通过经典密度泛函理论-Poisson-Nernest-Planck 模拟,证实蚕丝蛋白材料经过金属纳米簇功能化组 装后,电场下在靠近电极表面的银离子密度峰值更 大. 这种行为完全改变了材料的电子性能, 说明电 子势阱的出现将显著影响蚕丝蛋白材料的导电行 为和电学性能.在设备电极上施加电压后,电子势 阱会显著降低金属离子迁移 (或扩散)的势垒,并 加速带电粒子(即金属离子)的传输,该特性可在 电场下实现对材料电阻性能的优化调控,具体表现 为介观功能化忆阻器具有更优异的可靠性.

2017年 Liu 课题组^[68] 曾率先报道将金纳米簇 作为功能物质介观掺杂到蚕丝蛋白材料中,制备得 到全新的金纳米簇-蚕丝蛋白介观功能材料,并将 其作为阻变材料构筑出新型介观蛋白质基忆阻器 (图 10(a)), 实现了性能的显著提升. 具体表现在其 器件打开电压集中在 0.4 V, 关闭电压集中在-0.2 V, 与此前所报告的常规蚕丝蛋白材料基忆阻器相比, 实现了开关电压的大幅度降低,同时证实相比常规 蚕丝蛋白基忆阻器, 金纳米簇的掺杂也使得器件循 环稳定性得到显著提升,从未掺杂的蚕丝蛋白基器 件所表现的凌乱分布的 50 次 I-V循环, 到功能掺 杂后介观器件可实现 100 次规整稳定的 I-V 循环, 这说明金纳米簇在蚕丝蛋白材料中的引入,实现了 对蛋白质材料电学性能的优化调控^[68]. 通过开尔 文表面电势原子力显微镜 (KPFM) 测试, Liu 课题 组[68] 证实性能得到优化的原因在于金纳米簇的引 入改变了蛋白质基体材料的电势分布,如图 10(d)(e) 所示, 金纳米簇的引入, 在蚕丝蛋白薄膜表面形成 低电势区域, 因此在外加偏压电场下, 金纳米簇可 在蚕丝蛋白介观材料中充当导电路径的"桥梁"作 用, 当上电极释放 Ag 离子进入蚕丝蛋白忆阻介质 层, 所功能化引入的金纳米簇周围低电场的存在, 会吸引并引导 Ag 离子在介质层的迁移和还原, 即 实现了对导电路径的生长调控, 使得在电场下导电 路径均匀稳定生长, 这种规则有序生长的导电路径 也实现对器件阻态切换的控制, 最终器件性能得到 优化, 开关电压的显著降低也证实了该策略的有效 性. 此外, 该工作还通过使用木瓜蛋白酶溶液实现 了对蚕丝蛋白基忆阻器的可控降解, 证实该蚕丝蛋 白介观忆阻器在绿色环保、体内植入等应用领域具 备一定可行性和潜在优势^[68].

继续从介观功能化组装角度出发, Liu 课题组^[24] 采用牛血清蛋白 (BSA) 作为载体, 原位合成银纳 米簇,并以其作为功能物质掺杂到蚕丝蛋白材料 中,通过促进蚕丝蛋白分子结晶进程,形成稳定的 功能化结构,实现蚕丝蛋白材料的介观功能化,并 将其作为阻变材料层,构筑出新型蚕丝蛋白基介观 忆阻器.其开关电阻在历经100个 I-V 周期循环后 仅在很小的范围内波动 (图 11(c)), 而未功能化的 蚕丝蛋白基忆阻器仅完成不稳定的 50 个周期循 环 (图 11(b)). 此外, 从图 11(d) 可以看出, 未功能 化的蚕丝蛋白器件阻态分布很不均一,而功能化后 忆阻器的低阻状态 (LRS) 和高阻状态 (HRS) 的统 计分布更集中于两个固定值,且开关比达到103, 也远高于未功能化器件.此外,相比未功能化器件, 功能化后的蚕丝蛋白基介观忆阻器具有超低的开 关电压 (开启电压和关闭电压分别在 0.30 和 -0.18 V 左右波动), 从而大大降低了功耗^[24]. 另外, 该文还证实银纳米簇的功能化掺杂密度直接影响 器件的电学性能,在掺杂浓度达到 30% 时,器件显 示出最佳电学性能 (图 11(f)). 总之相比于未功能 化的蚕丝蛋白基忆阻器,功能化后的蛋白质基介观 忆阻器在开关比及能耗等性能方面都得到明显改 善^[24]. 更为显著的性能提升是器件的擦写速度, 在 蛋白质基乃至有机忆阻器领域,擦写速度慢一直是 限制该领域深入发展的制约条件. 通过介观功能化 组装,该功能化蚕丝蛋白基介观忆阻器件的存储数 据擦写速度可达 10 ns (图 11(g),(h)), 这是目前所 报道的蛋白质基忆阻器领域最快擦写速度[24],甚 至可以与无机类材料相媲美,这对于实现可植入高



Ion transport under an electric field in NWF-SF materials

图 9 介观材料中的电子传递 (a) AgNCs @ BSA 的 TEM 图像,显示银纳米簇尺寸为 3—4 nm;银纳米簇功能化的蚕丝蛋白 材料的原子力显微镜图像 (b) 和表面电势图像 (c),电子阱 (纳米环区域) 的尺寸为 200 nm,并且由于表面上电子的积累,电势要 低得多 (施加的电压为 500 mV,尖端与样品之间的间隙为 100 nm); (d) 相应的电势; (e) Poisson-Nernest-Planck模拟; (f) 无 AgNC 和 (g) 有 AgNC 时的稳态 Ag 离子和电子密度分布; (h) 新型介观功能化蚕丝蛋白材料结构模型 (左侧) 与金属离子迁 移势垒 (右侧); (i) 在电场作用下新型介观功能化蚕丝蛋白材料的离子传输路径 (左图) 和相应的离子传输路径图示 (右侧).分别 是克服金属离子迁移高势垒 (ΔG*)(路径 1, 蓝色曲线) 和低势垒 (ΔG^{r*})(路径 2, 绿色曲线) 的两条路径^[24]

Fig. 9. Scheme of electron transport in mesoscopic materials: (a) TEM image of AgNCs@BSA showing a core size of 3–4 nm. AFM topographic image (b) and KPFM image (c) of a AgNC (white circles)-functionalized SF film, the electronic wells (b) are 200 nm in size and (c) have a much lower electric potential due to the accumulation of electrons at the surface, the nano seeds (AgNCs) is 30% (the applied voltage is 500 mV, and the gap between the tip and the sample is 100 nm); (d) the corresponding electric potential; (e) the simulation of Poisson-Nernest-Planck; steady state Ag ion and electron density distributions without (f) and with (g) AgNC; (h) scheme of new mesoscopic functionalized SF materials (left side) and the barrier of metal ion migration (right side); (i) scheme of ion transport under an electric field in new mesoscopic functionalized SF materials (left side) and the corresponding schema of different ion transport paths (right side). Two paths to overcome a high potential barrier of metal ion migration (ΔG^*) (path 1, blue curve) and a lower potential barrier (ΔG^*) (path 2, green curve)^[24].



图 10 Liu 课题组^[63]利用介观功能化策略所构建的 Au 掺杂蚕丝蛋白基介观忆阻器 (a) 功能化蚕丝蛋白基忆阻器的器件结构 示意图; (b) 功能化蚕丝蛋白基忆阻器的 *FV*特性曲线,可实现 100 次稳定循环; (c) 未功能化蚕丝蛋白基忆阻器的 *FV*特性曲线; (d), (e) Au 功能化掺杂后蚕丝蛋白薄膜的表面电势原子力扫描照片,可以看出 Au 纳米簇的引入,使得蚕丝蛋白薄膜表面出现低 电势区域; (f) 器件降解图示,使用木瓜蛋白酶,可以实现蚕丝蛋白基忆阻器件的可控降解; (g) 功能化蚕丝蛋白基忆阻器的导电 丝生长路径解析, Au 纳米簇的功能组装到蚕丝蛋白的介观网络中,引导导电丝的生长,使得导电丝生长变的有序可控

Fig. 10. Mesoscopic functionalization strategies were used to construct Au-doped silk fibroin-based memristors by Liu's group^[68]: (a) Schema of meso-functionalized silk memristor; (b) the 100 times $I \cdot V$ curve of Ag/WK@AuNCs-silk fibroin/ITO, measured by applying voltage to the top Ag electrode while keeping the ITO bottom electrode grounded; (c) the $I \cdot V$ curve of the Ag/neat-silk fibroin/ITO device; (d), (e) the electric potential images of a silk fibroin film functionalized by WK@AuNCs (dot line circles), a much lower electric potential due to the accumulation of electrons at the surfaces (the applied voltage: 500 mV, and the gap between the tip and the sample: 100 nm); (f) the WK@AuNCs-silk fibroin memristor was dissolved completed by the papain solution while the one in water was stable; (g) schema of the conduction mechanism of the Ag/WK@AuNCs-silk fibroin/ITO device. Ag ions move from the Ag electrode through the silk fibroin film toward the ITO electrode with the assistance of the AuNCs. Ag ions bridged by the AuNCs are reduced in the ITO electrode.

密度运算及人机信息交互具有重大参考意义;同时 相比其他有机类材料忆阻器,功能化后的蚕丝蛋白 类介观忆阻器在开启电压和关闭电压性能方面也 是遥遥领先,这些性能的飞跃提升也说明了介观功 能化策略对于改善蛋白质类材料阻变特性的有 效性^[24].

该课题组深入讨论了银纳米簇功能化掺杂蚕 丝蛋白膜之后器件开关性能显著提升的原因. 当施 加外加电场后, Ag 元素将从上电极扩散到底电极, 而功能化蛋白质材料中所产生的势阱吸引并促进 了 Ag+迁移,这些低电势阱将显著降低 Ag+迁移和 生长的势垒,促进 Ag 导电细丝沿外加电场方向生 长,这种效应将显著降低器件开启电压,并加快器 件高阻态和低阻态之间的切换速度.此外,由于银 纳米簇分布在蚕丝蛋白材料结构内, Ag+迁移和导 电路径的生长方向是以连接上下电极和蚕丝蛋白



图 11 介观掺杂蚕丝蛋白基忆阻器电学性能 (a) 基于蚕丝蛋白材料的存储设备的典型 *LV*特性,电阻通过"开启"过程从 HRS 切换到 LRS; (b) 未功能化和 (c) 功能化蚕丝蛋白基忆阻器的 *LV*曲线; (d) 未功能化 (蓝色) 和功能化 (黄色) 器件的阻态分 布; (e) 未功能化 (蓝色) 和功能化 (黄色) 器件的开启和关闭电压的分布. (f) 开关电压和开关比的分布与银纳米簇掺杂量的关系; (g), (h) 介观功能化器件擦写速度; (i) 不同有机存储介质的工作电压比较,与未功能化蚕丝蛋白忆阻器相比,介观功能化的蚕丝 蛋白基忆阻器的开启/关闭电压降低了约 40 倍 (从 12.0 V 到 0.3 V); (j) 比较不同类别存储介质的写入/擦除速度,与其他报道的 蛋白质基忆阻器相比,介观功能化的蚕丝蛋白基忆阻器的写入/擦除速度提高了约 10 倍 (从 100 ns 到 10 ns)^[24]

Fig. 11. Electronic characteristics of meso-devices: (a) Typical current-voltage $(I \cdot V)$ characteristics of silk fibroin-based memory devices, the resistance switches from the HRS to LRS through a "set" process, and the state can be reversed via a "reset" step; $I \cdot V$ curves of (b) Ag0 and (c) Ag30; (d) distribution of the resistance of neat silk fibroin (blue) and functionalized silk fibroin (yellow) devices at the HRS and LRS; (e) distribution of the set and reset voltages in neat silk fibroin (blue) and functionalized silk fibroin (yellow) devices; (f) the distributions of Vset, Vreset, and OFF/ON ratio as a function of the amount of Ag used to functionalize the switching layer; switching speed of the functionalized silk fibroin memristor, the write/erase speeds are (g) 15 ns and (h) 10 ns, respectively; (i) comparison of operating voltages for different organic storage media. The set/reset voltage of the meso-functionalized silk fibroin memristor is reduced about 40 times (from 12 to 0.3 V) compared with the neat silk fibroin memristor; (j) comparison of write/erase speeds for different categories of storage media. The write/erase speed of the meso-functionalized silk fibroin memristor is improved about 10 times (from 100 to 10 ns) compared with other reported protein memristors.

材料中所固定的银纳米簇间的最短路径.即在功能 化蚕丝蛋白膜中导电细丝的生长路径是被固定的, 而纯蚕丝蛋白薄膜中的导电路径在一定程度上是 随机的 (如图 12(a)—(f)),这也造成经过多次循环, 器件阻态性能衰减严重 (图 12(g)).而功能化后的 蚕丝蛋白材料则能在超过 10⁶个循环周期后依然 保持稳定的阻变性能 (图 13(c)).与此同时,该研 究还表明纳米簇的功能化可以促进蚕丝蛋白材料 网络结构的形成,增强了结构韧性,这可能会显著 提高器件开关比和耐久性^[24]. 除了功能化掺杂金属纳米簇之外,还可以选择 掺杂其他具有光响应的功能物质,比如碳点等.生 物相容性碳点因其体积小、光学性能好、制备成本 低等优点,已成为光电子领域的一种极具发展前景 的材料^[69].2018 年深圳大学 Han 课题组^[70] 通过将 碳纳米点掺杂到蚕丝蛋白基质中,获得具备紫外光 响应的蛋白质基忆阻器,成功构建了以蛋白质为基 础的光可调谐生物忆阻器.图 14(a) 是该器件结构 的横截面扫描电镜图像,将尺寸均匀的碳点(图 14(b)) 掺杂到蚕丝蛋白薄膜中,原子力扫描图像显示其表面



图 12 纯蚕丝蛋白基忆阻器阻变机制示意图 (a) 初始状态; (b) 对应正扫描时的高阻态; (c) 低阻态下的导电细丝; (d) 当施加 关闭电压时,器件切换到高阻态,对应于导电丝的断裂; (e) 对应的反向扫描时的高阻态; (f) 电场作用下,后续反复扫描所形成的 随机导电丝; (g) 纯蚕丝蛋白基忆阻器的耐久周期^[24]

Fig. 12. Schematic structure diagrams illustrating resistances switching mechanism in the pure SF memristor: (a) Initial state; (b) HRS state during corresponding positive sweeps; (c) LRS state, conductive filaments are formed in LRS state during corresponding set sweeps; (d) the device switches to HRS when applied reset voltage corresponds to rupture of the conductive filaments; (e) HRS state during corresponding negative sweeps; (f) the random conductive filaments formed in subsequent repeated sweeps under an electric field; (g) endurance cycles of neat SF memristor^[24].



图 13 介观功能化器件开关机制的原理示意图 (a)电阻状态变化过程中所对应的 *LV*测试图; (b)电阻状态变化过程中所对 应的导电细丝生长动力学示意图,图中红色的银团簇代表阻变材料中的介观功能化区域;当外部电场极化时,这些团簇可以作为 正电荷势阱,其中(i)初始状态,(ii)对应正扫描时的高阻状态,(iii)在低阻状态下形成导电丝,(iv)当开始施加的反向电压时,导 电细丝溶解,器件保持为低阻态,(v)当施加的反向电压达到关闭电压时,器件切换到高阻态,关闭电压对应于导电细丝的断裂, (vi)对应的反向扫描时的高阻态.在随后的电场描中依然形成有序的导电细丝;(c)介观功能化蚕丝蛋白基忆阻器的耐久周期^[24]

Fig. 13. Schematic structure diagrams illustrating the resistance switching mechanism in AgNC meso-functionalized devices. (a) Current-voltage diagrams representing the resistance state during step-by-step changes in the electric field. (b) Schematic of filament growth dynamics corresponding to the resistance state. The red Ag clusters in the schematic represent mesoscopic functionalization in the memristive material; these clusters can act as a positive charge trap when polarized by an external electric field. The arrows indicate the switching direction: (i) Initial state; (ii) HRS state during corresponding positive sweeps; (iii) LRS state, conductive filaments are formed in the LRS state during corresponding set sweeps; (iv) the device remains in the LRS when the applied reverse voltage corresponds to the dissolution of the conductive filaments; (v) the device switches to the HRS when the applied reverse voltage reaches the reset voltage, which corresponds to the rupture of the conductive filaments; (vi) HRS state during corresponding negative sweeps. Well-organized conductive filaments are formed in subsequent repeated sweeps under an electric field. (c) Endurance cycles of Meso-functionalized silk fibroin memristor^[24].



图 14 碳点掺杂蚕丝蛋白基忆阻器 (a)器件结构的横截面扫描电镜图像;(b)碳点的透射电镜图像;(c)碳点-蚕丝蛋白功能掺 杂薄膜在云母衬底上的原子力显微镜形貌图;(d)器件的*I-V*特性,暴露于紫外照射下(λ = 365 nm),曝光强度从0到 0.15 MW/cm²;(e)器件开启电压的分布,左图无紫外处理,右图经过紫外曝光;(f)器件开启操作后薄膜中导电丝的扫描电镜的 图像和不同区域的能谱图;(g)Au/并五苯-碳点-蚕丝蛋白/SiO₂/Si器件设备的横截面扫描电镜图像;(h)碳点-蚕丝蛋白功能掺杂 薄膜的原子力显微图像;(i)在黑暗和紫外光照情况下的存储器输出特性;(j)在黑暗(左图)和紫外线(右图)照射下,通过施加在 探针针尖上的递增电压进行电子注入后的碳点-蚕丝蛋白功能掺杂薄膜的开尔文表面电势原子力显微镜图像;(k)相应选择区域 的表面电势值^[70,71]

Fig. 14. Carbon dots(CDs)-doped silk fibroin-based memristors: (a) Cross-sectional SEM image of the device structure; (b) TEM images of pristine CDs; (c) AFM topographic images of CDs-silk composite film on a mica substrate, scale bar is 300 nm; (d) Ag top electrode, exposed to UV light ($\lambda = 365$ nm) with intensity from 0 to 0.15 Mw/cm² (sweeping rate is 50 mV); (e) distribution of SET voltages without (left) and with (right) UV light treatment; (f) an enlarged SEM image of the conductive filament and EDS spectra in different regions; (g) cross-sectional SEM image of the Au/pentacene/CDs/silk/SiO₂/Si device; (h) AFM topographic images of the CDs/silk bicomponent blend film; (i) output characteristics of the memory under dark conditions (left panel) and light illumination (right panel, $\lambda = 365$ nm, light intensity: 0.15 Mw/cm²); (j) KPFM image of CDs/silk film after electrons injection through incrementally increasing voltage applied to the tip under dark (left panel) and under UV illumination (right panel); (k) the CPD value of the selected cross sections in (j)^[70,71].

分布均匀 (图 14(c)). 加入具有光激发电荷捕获能 力的碳纳米点可实现电阻开关光控调节,在紫外光 照射下, 忆阻器件的开启电压有明显的下降趋势 (图 14(e)), 器件开启电压从 3.1 V 骤减至 1.8 V. 作者通过开尔文表面电势原子力显微镜研究了该 光控蚕丝蛋白材料表面电学性能,并通描电子显微 镜和能谱仪 (SEM/EDS) 研究了器件中导电丝的 形成/断裂,分析了器件材料中的电荷载流子捕获 行为,探讨了其光响应开关机制.认为功能物质碳 纳米点的光响应作用增强了内部电场,以此引发该 器件开启电压的下降[70].采用同种材料体系,该课 题组继续验证了碳点-蚕丝蛋白掺杂薄膜可以用以 构建光控闪存储存器件,图 14(i) 证实经过紫外照 射后,器件电流特性提升,表面电势测量结果说 明掺杂碳点后,紫外光照加速表面电势饱和速率 (图 14(j)), 说明在光照作用下, 功能化掺杂增强了 蛋白质薄膜的电子捕获能力(图 14(k)),提高了蛋 白质薄膜电学性能,实现光控操作[71].

Gogurla 团队^[72] 曾将金纳米颗粒作为功能物 质掺杂到蚕丝蛋白基质材料中,如图 15(a) 所示, 以铝金属 (Al) 作为上电极, 以 ITO-聚对苯二甲酸 乙二醇酯 (PET) 作为柔性导电基底, 构建出金颗 粒掺杂的蚕丝蛋白基忆阻器,作者认为 Al 电极上 施加正电压后,蚕丝蛋白薄膜中会发生氧化,并在 Al 电极附近聚集了带负电荷的金纳米颗粒.即使 在较低的外加偏压下,金纳米颗粒尖端的电场也非 常大.在器件开启过程中,在带有负电荷的金纳米 颗粒和氧化的蚕丝蛋白分子链的顶电极和底电极 之间形成了一条高导电路径,带负电的金纳米颗粒 在将设备从绝缘状态切换到高导电状态方面起着 重要作用,该器件性能数据显示金颗粒掺杂后,忆 阻器的开关比高达 106, 开启/关闭电压集中在 2 V/-2 V(图 15(b)), 性能远远优于未掺杂的常规 蚕丝蛋白基忆阻器,可以与无机材料基忆阻器相媲 美,说明金颗粒的引入优化了蚕丝蛋白基忆阻器电 学性能^[72].除了采用功能分子掺杂改良蚕丝蛋白



图 15 其他功能复合蚕丝蛋白基忆阻器 (a)金颗粒掺杂蚕丝蛋白基忆阻器构建示意图; (b)金颗粒掺杂蚕丝蛋白基忆阻器 *I-V*性能曲线,插图为纯蚕丝蛋白基忆阻器 *I-V*特性曲线; (c)硒化镉纳米颗粒负载蚕丝蛋白薄膜基忆阻器的器件结构示意图; (d)器件的多级存储特性曲线^[72,73]

Fig. 15. Other functionalized silk fibroin based memristors: (a) Schema of Au nanoparticles functionalized silk memristor; (b) I-V switching characteristics of the ITO/silk fibroin-Au/Al device and the pure silk device (in the inset); (c) schema of CdSe-silk memristor; (d) multilevel memory switching of CdSe-silk memristor^[72,73].

器件结构	开关比	开关电压/V	保持时长/s	擦写速度/ns	循环次数
Al/蚕丝蛋白/ITO ^[61]	10	10.4/-11.5			
Ag/蚕丝蛋白/Au ^[63]	10^{7}	1.3 - 3.4 / -1.3	4.5×10^3		_
Ag/蚕丝蛋白/Au ^[64]	10^{5}	0.7 - 1.7 / -1.2	10^{4}		30
Mg/蚕丝蛋白/Mg ^[65]	10^{4}	0.7 - 1.7 / -1	10^{4}		50
Au/蚕丝蛋白/Pt ^[74]	10^{4}	$3/\!-\!1.7$	5.7×10^3		30
Al/CdSe-蚕丝蛋白/ITO ^[73]			10^{4}		—
Ag/Au-蚕丝蛋白/ITO ^[68]	10^{2}	0.4/-0.2	1.4×10^4		100
Ag/Ag-蚕丝蛋白/ITO ^[24]	10^{3}	0.3/-0.18	10^{4}	10	100
Al/CDs-蚕丝蛋白/ITO ^[70]	—	$3/\!-\!1$	10^{6}	_	100
W/鸡蛋白蛋白/ITO ^[32]	10^{2}	2/7	_	_	100
Ag/鸡蛋白蛋白/Al ^[75]	10^{2}	0.6/-0.7	10^{4}	75	50
Pt/铁蛋白/Pt ^[34]	10^5	2.2/-1.1	6×10^3	_	70
Ag/丝胶蛋白/Au ^[33]	10^{6}	2.5/-0.8	10^{3}	_	21
Al/S-layer/ITO ^[35]	6.2	8/-8	4×10^3	_	500
$ m Cu/rDnaj/Pt^{[41]}$	10^{6}	0.12/-0.08	10^{6}	_	100
Ag/角蛋白/FTO ^[50]	10^{3}	1.5/-1.5	10^{4}	_	100
Ag/溶菌酶/Pt ^[47]	10^{6}	1/-1.3	10^{4}	100	200

表 1 蛋白质基忆阻器性能比较 Table 1. The comparison of protein-based memristors.

基忆阻器,也有研究尝试通过调控界面结构来优化性能,如 Murgunde 团队^[73] 报道了在蚕丝蛋白薄 膜表面结合一层硒化镉 (CdSe)量子点,并以其作为存储介质层构建新型蚕丝蛋白基忆阻器,在正负 扫描下,该改性蚕丝蛋白基器件显示出了卓越的多级数据存储功能,且器件功耗低 (图 15(d)).作者 通过分析了 CdSe 量子点和蚕丝蛋白的能带,发现 界面能隙中存在许多空穴俘获中心,这证明空穴的 单极电荷传输可能是器件呈现多级存储的主要原 因,这种多级存储性能较为少见,说明 CdSe 量子 点表面修饰蚕丝蛋白薄膜赋予该器件新颖的附加 存储功能,也再次证实功能化处理是实现蚕丝蛋白 基忆阻器性能优化提升的高效策略.

功能化蚕丝蛋白基忆阻器的研究指出通过引 入功能组分对蛋白质基存储介质层进行改性,可以 获得增强的器件性能,如开关比提高,能耗降低, 擦写速度提升,提高器件的耐久和保持特性等.该 类研究对下一代柔性电子器件的发展具有重要的 理论和实践意义,有助于应用到先进的仿生超大规 模集成电路设计中.

综上所述,蛋白质得益于自身优异的天然结构 和物化特性,在忆阻器领域表现出独特的性能优势. 忆阻器的性能指标,如响应时间、循环周期、开 关电压等的影响因素大多取决于电场下器件导电 通路的工作效率,这与器件的阻变机制密切相关, 目前许多阻变机理还存在争议,但基本可归纳为离 子效应、电子效应和热效应三种,且三种效应互相 协同,共同作用^[76-78].在蛋白质忆阻器领域,阻变 机制除了与蛋白质阻变层内在结构及表面形态相 关之外,还与其器件电极结构息息相关,当采用活 性金属 (如 Ag, Cu 等)作为上电极时,这类金属在 外加电场作用下发生电化学反应,以金属离子形态 进入蛋白质阻变层,形成金属导电细丝通道来实现 阻态切换;而采用惰性金属 (如 A,W等)作为上 电极材料时,在外加电场下,以氧空位细丝通道实 现器件状态切换^[32].不同的电极材料和阻变介质 层材料的选择都会引发不同的切换机制,从而对器 件阻态性能产生影响,因此优化和调控相应阻变机 制,是实现高性能忆阻器的先决条件.

5 结论与展望

蛋白质基存储介质因具有易于制造、成本低、 机械柔性好、绿色环保等优点越来越受到人们的重 视,其在可植入运算、人机交互等电子信息技术未 来发展领域具有比其他类材料更广阔的应用前景. 本文对蛋白质类忆组器件进行了综述,指出了目前 很多蛋白质材料都可以表现出典型的阻变存储特 性,这种生物大分子类材料是一种非常有应用潜力 的忆阻器材料,经过源源不断的深入研究,蛋白质 类材料将在信息存储领域得到实际应用. 科研工作 者从众多蛋白质材料中遴选出高质量的阻变材料 候选者,验证出蛋白质基阻变存储器拥有不亚于无 机材料基忆阻器的优异存储性能,指引出信息电子 研究新方向,推动不同科技领域的融合.表1是蛋 白质基阻变存储器性能总结,从中可以看出,蛋白 质基忆阻器具备优异的记忆存储性能,其相关参数 满足市场化需求,分别可实现较低能耗、超快擦写 速度以及大的存储空间等.但必须承认,蛋白质基 存储介质的大多数开关特性,特别是器件保持特性 与擦写速度等,仍然无法与无机存储介质的开关特 性相比.蛋白质材料种类不同,其相应忆阻器性能 差异较大,且同一类材料制作规格不同也得到不同 的性能,而且在每一项性能指标上,往往无法实现 均衡,比如丝胶蛋白具备较高开关比的情况下,其 他性能却呈现弱势. 为解决这些问题, 研究工作者 们做出一系列改进工作, 调控器件结构或材料结 构,在取得一些进展后也可以发现,对于这种具有 大分子结构的蛋白质材料,介观功能化策略可以实 现材料性能的快速优化,极大提高了相应器件性 能,如蚕丝蛋白,经金属纳米簇或其他功能物质掺 杂后,测试结果显示这种全新的介观蛋白质忆阻器 能够实现非常稳定的开关,可擦写次数超过百万 次 (10⁶), 擦写速度小于 10 ns, 可媲美无机类材料, 这种策略的有效性对下一代柔性绿色电子器件的 发展具有重要的理论和实践意义.

综上所述,随着越来越多新颖蛋白质被深入研究,以及相应阻变机制的不断完善,蛋白质材料的 一些电学难题将会逐步被克服,在忆阻器领域实现 更大突破,并推动绿色柔性电子的快速发展,加速 人工智能时代的到来.

参考文献

- Borghetti J, Snider G S, Kuekes P J, Yang J J, Stewart D R, Williams R S 2010 Nature 464 873
- [2] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 Nature 453 80
- [3] Wang M, Cai S, Pan C, Wang C, Lian X, Zhuo Y, Xu K, Cao T, Pan X, Wang B, Liang S J, Yang J J, Wang P, Miao F 2018 Nat. Electron. 1 130
- [4] Zhou L, Mao J, Ren Y, Han S T, Roy V A L, Zhou Y 2018 Small 14 1703126
- [5] Wang Z, Wang L, Nagai M, Xie L, Yi M, Huang W 2017

Adv. Electron. Mater. 3 1600510

- [6] Yan X, Zhao J, Liu S, Zhou Z, Liu Q, Chen J, Liu X Y 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1705320
- [7] Yan X, Zhou Z, Zhao J, Liu Q, Wang H, Yuan G, Chen J 2018 Nano Research 11 1183
- [8] Yan X, Wang J, Zhao M, Li X, Wang H, Zhang L, Lu C, Ren D 2018 Appl. Phys. Lett. 113 013503
- [9] Yan X, Cao G, Wang J, Man M, Zhao J, Zhou Z, Wang H, Pei Y, Wang K, Gao C 2020 J. Mater. Chem. C 8 4926
- [10] Lv Z, Zhou Y, Han S T, Roy V A L 2018 Mater. Today 21 537
- [11] Pan F, Gao S, Chen C, Song C, Zeng F 2014 Mater. Sci. Eng. R 83 1
- [12] Ji Y, Yang Y, Lee S K, Ruan G, Kim T W, Fei H, Lee S H, Kim D Y, Yoon J, Tour J M 2016 ACS Nano 10 7598
- [13] Chang Y C, Wang Y H 2014 ACS Appl. Mater. Inter. 6 5413
- [14] Goswami S, Matula A J, Rath S P, Hedstrom S, Saha S, Annamalai M, Sengupta D, Patra A, Ghosh S, Jani H, Sarkar S, Motapothula M R, Nijhuis C A, Martin J, Goswami S, Batista V S, Venkatesan T 2017 Nat. Mater. 16 1216
- [15] Kim S, Jeong H Y, Kim S K, Choi S Y, Lee K J 2011 Nano Lett. 11 5438
- [16] Lai Y C, Wang Y X, Huang Y C, Lin T Y, Hsieh Y P, Yang Y J, Chen Y F 2014 Adv. Funct. Mater. 24 1430
- [17] Yan X, Zhao Q, Chen A P, Zhao J, Zhou Z, Wang J, Wang H, Zhang L, Li X, Xiao Z 2019 Small 15 1901423
- [18] Yan X, Wang K, Zhao J, Zhou Z, Wang H, Wang J, Zhang L, Li X, Xiao Z, Zhao Q 2019 *Small* 15 1900107
- [19] Zhou Z, Zhao J, Chen A P, Pei Y, Xiao Z, Wang G, Chen J, Fu G, Yan X 2020 Mater. Horiz. 7 1106
- [20] Breivik K, Armitage J M, Wania F, Jones K C 2014 Environ. Sci. Technol. 48 8735
- [21] Li Y, Xu X, Wu K, Chen G, Liu J, Chen S, Gu C, Zhang B, Zheng L, Zheng M, Huo X 2008 J. Environ. Monit. 10 1233
- [22] Irimia Vladu M, Głowacki E D, Voss G, Bauer S, Sariciftci N S 2012 Mater. Today 15 340
- [23] Zhou Z, Yan X, Zhao J, Lu C, Ren D, Lu N, Wang J, Zhang L, Li X, Wang H 2019 J. Mater. Chem. C 7 1561
- [24] Shi C, Wang J, Sushko M L, Qiu W, Yan X, Liu X Y 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1904777
- [25] Zhu B, Wang H, Leow W R, Cai Y, Loh X J, Han M Y, Chen X 2016 Adv. Mater. 28 4250
- [26] Zhou G, Ren Z, Wang L, Sun B, Duan S, Song Q 2019 Mater Horiz 6 1877
- [27] Chen Y C, Yu H C, Huang C Y, Chung W L, Wu S L, Su Y K 2015 Sci. Rep. 5 10022
- [28] Qiu W, Patil A, Hu F, Liu X Y 2019 Small 15 1903948
- [29] He X, Zhang J, Wang W, Xuan W, Wang X, Zhang Q, Smith C G, Luo J 2016 ACS Appl. Mater. Inter 8 10954
- [30] Sun B, Zhang X, Zhou G, Li P, Zhang Y, Wang H, Xia Y, Zhao Y 2017 Org. Electron. 42 181
- [31] Kim S U, Yagati A K, Min J, Choi J W 2010 Biomaterials 31 1293
- [32] Yan X, Li X, Zhou Z, Zhao J, Wang H, Wang J, Zhang L, Ren D, Zhang X, Chen J, Lu C, Zhou P, Liu Q 2019 ACS Appl. Mater. Inter 11 18654
- [33] Wang H, Meng F, Cai Y, Zheng L, Li Y, Liu Y, Jiang Y, Wang X, Chen X 2013 Adv. Mater. 25 5498
- [34] Zhang C, Shang J, Xue W, Tan H, Pan L, Yang X, Guo S, Hao J, Liu G, Li R W 2016 Chem. Commun. 52 4828
- [35] Moudgil A, Kalyani N, Sinsinbar G, Das S, Mishra P 2018 ACS Appl. Mater. Inter 10 4866
- [36] Sun B, Liang D, Li X, Chen P 2015 J. Mater. Sci. Mater.

Electron. 27 3957

- [37] Poul Nissen J H, Nenad Ban, Peter B. Moore, Thomas A. Steitz 2000 Science 289 920
- [38] Johnson E, Cascio D, Sawaya M R, Gingery M, Schröder I 2005 Structure 13 637
- [39] Meng F, Sana B, Li Y, Liu Y, Lim S, Chen X 2014 Small 10 277
- [40] Yongmin Ko Y K, Hyunhee Baek, and Jinhan Cho 2011 ACS Nano 5 9918
- [41] Jang S K, Kim S, Salman M S, Jang J R, Um Y M, Tan L, Park J H, Choe W S, Lee S 2018 Chem. Mater. 30 781
- [42] Debabov V G 2004 Mol. Biol. 38 578
- [43] Khaleghi M, Kermanshahi R K, Yaghoobi M, Zarkesh Esfahani S, Baghizadeh A 2010 J. Microbiol. Biotechnol. 20 749
- [44] Howorka S, Sára M, Wang Y, Kuen B, Sleytr U B, Lubitz W, Bayley H 2000 J. Biol. Chem. 275 37876
- [45] Iturri J, Vianna A C, Moreno Cencerrado A, Pum D, Sleytr U B, Toca Herrera J L 2017 *Beilstein J. Nanotechnol.* 8 91
- [46] Sára M, Sleytr U B 2000 J. Bacteriol. 182 859
- [47] Baek H, Lee C, Lim K I, Cho J 2012 Nanotechnology 23 155604
- [48] Ko J, Nguyen L T H, Surendran A, Tan B Y, Ng K W, Leong W L 2017 ACS Appl. Mater. Inter 9 43004
- [49] Singh R, Lin Y T, Chuang W L, Ko F H 2017 Org. Electron. 44 198
- [50] Lin Q, Hao S, Hu W, Wang M, Zang Z, Zhu L, Du J, Tang X 2019 J. Mater. Chem. C 7 3315
- [51] Idris A, Vijayaraghavan R, Rana U A, Patti A F, MacFarlane D R 2014 Green Chem. 16 2857
- [52] Bhushan B 2008 Prog. Mater. Sci. 53 585
- [53] Reddy N, Hu C, Yan K, Yang Y 2011 Mater. Sci. Eng. C 31 1706
- [54] Rouse J G, Van Dyke M E 2010 Materials 3 999
- [55] Guo B, Sun B, Hou W, Chen Y, Zhu S, Mao S, Zheng L, Lei M, Li B, Fu G 2019 *Rsc Adv.* 9 12436
- [56] Tu H, Yu R, Lin Z, Zhang L, Lin N, Yu W D, Liu X Y 2016 Adv. Funct. Mater. 26 9032
- [57] Lin N, Cao L, Huang Q, Wang C, Wang Y, Zhou J, Liu X Y 2016 Adv. Funct. Mater. 26 8885
- [58] Chen Z, Zhang H, Lin Z, Lin Y, van Esch J H, Liu X Y 2016

Adv. Funct. Mater. 26 8978

- [59] Song Y, Lin Z, Kong L, Xing Y, Lin N, Zhang Z, Chen B H, Liu X Y 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1700628
- [60] Shi C, Xing Y, Patil A, Meng Z, Yu R, Lin N, Qiu W, Hu F, Liu X Y 2019 ACS Appl. Mater. Inter. 11 30125
- [61] Hota M K, Bera M K, Kundu B, Kundu S C, Maiti C K 2012 Adv. Funct. Mater. 22 4493
- [62] Mukherjee C, Hota M K, Naskar D, Kundu S C, Maiti C K 2013 Phys. Status Solidi A 210 1797
- [63] Wang H, Du Y, Li Y, Zhu B, Leow W R, Li Y, Pan J, Wu T, Chen X 2015 Adv. Funct. Mater. 25 3825
- [64] Wang H, Zhu B, Wang H, Ma X, Hao Y, Chen X 2016 Small 12 3360
- [65] Wang H, Zhu B, Ma X, Hao Y, Chen X 2016 Small 12 2715
- [66] Kook G, Jeong S, Kim M K, Lee S, Choi N, Lee H J 2020 Adv. Mater. Technol. 5 1900991
- [67] Lin N, Liu X Y 2015 Chem. Soc. Rev. 44 7881
- [68] Xing Y, Shi C, Zhao J, Qiu W, Lin N, Wang J, Yan X B, Yu W D, Liu X Y 2017 *Small* **13** 1702390
- [69] Lv Z, Wang Y, Chen J, Wang J, Zhou Y, Han S T 2020 *Chem. Rev.* **120** 3941
- [70] Lv Z, Wang Y, Chen Z, Sun L, Wang J, Chen M, Xu Z, Liao Q, Zhou L, Chen X, Li J, Zhou K, Zhou Y, Zeng Y J, Han S T, Roy V A L 2018 Adv. Sci. 5 1800714
- [71] Lv Z, Chen M, Qian F, Roy V A L, Ye W, She D, Wang Y, Xu Z X, Zhou Y, Han S T 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1902374
- [72] Gogurla N, Mondal S P, Sinha A K, Katiyar A K, Banerjee W, Kundu S C, Ray S K 2013 Nanotechnology 24 345202
- [73] Murgunde B K, Rabinal M K 2017 Org. Electron. 48 276
- [74] Yong J, Hassan B, Liang Y, Ganesan K, Rajasekharan R, Evans R, Egan G, Kavehei O, Li J, Chana G, Nasr B, Skafidas E 2017 Sci. Rep. 7 14731
- [75] Zhu J X, Zhou W L, Wang Z Q, Xu H Y, Lin Y, Liu W Z, Ma J G, Liu Y C 2017 Rsc Adv. 7 32114
- [76] Yan X, Pei Y, Chen H, Zhao J, Zhou Z, Wang H, Zhang L, Wang J, Li X, Qin C 2019 Adv. Mater. 31 1805284
- [77] Yan X, Zhang L, Chen H, Li X, Wang J, Liu Q, Lu C, Chen J, Wu H, Zhou P 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1803728
- [78] Yang J J, Strukov D B, Stewart D R 2013 Nat. Nanotechnol. 8 13

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Research progress of protein-based memristor^{*}

Shi Chen-Yang ¹⁾ Min Guang-Zong ¹⁾ Liu Xiang-Yang ^{2)†}

1) (Research Institute for Biomimetics and Soft Matter,

College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

2) (Faculty of Science, National University of Singapore, Singapore 119077, Singapore)

(Received 27 April 2020; revised manuscript received 23 July 2020)

Abstract

Memristor, as a new type of electronic component that can realize high density, multi-function, low power consumption, and multi-level data storage, has brought significant changes to the field of circuit structure design, information storage theory, and artificial synapses simulation. In a wide range of memristors, the protein-based memristors have unparalleled natural advantages in other cutting-edge information technology fields such as implantable computing, human-computer interaction, and human-computer integration due to their controllable degradation, rich and cheap raw materials, and biocompatibility. Therefore, the memristor is considered as the most potential candidate for building the next generation of high-tech information electronic device. In this article, the latest research progress of protein based memristors is comprehensively reviewed. The research progress of other proteins, including the widely studied egg albumen and artificial recombinant protein with excellent performance are first summarized, and then the research process of silk fibroin-based memristors, the performance improvement of silk fibroin-based memristors brought by functional strategies are comprehensively introduced. The Structure-activity relationship between structure and performance of functionalized silk fibroin is analyzed. Finally, the performance of the protein-based memristor is comprehensively analyzed, and the future development opportunities of the green electronic device are also prospected.

Keywords: mesoscopic functionalization, protein, memristor, electronic devices

PACS: 87.85.jf, 73.40.Rw, 81.07.-b

DOI: 10.7498/aps.69.20200617

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1405226), the Science and Technology Project of Xiamen City, China (Grant No. 3502Z20183012), and the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2018B030331001).

[†] Corresponding author. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

蚕丝基可穿戴传感器的研究进展

李胜优 刘镓榕 文豪 刘向阳 郭文熹

Recent advances in silk-based wearable sensors Li Sheng-You Liu Jia-Rong Wen Hao Liu Xiang-Yang Guo Wen-Xi 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 178703 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200818 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200818 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光纤超声传感器及应用研究进展

Fiber-optic ultrasonic sensors and applications 物理学报. 2017, 66(7): 074205 https://doi.org/10.7498/aps.66.074205

柔性纤维状超级电容器的研究进展

Recent advances in flexible fiber-shaped supercapacitors 物理学报. 2020, 69(17): 178201 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200159

基于宽禁带GaN基异质结结构的垂直型高温霍尔传感器

Demonstration of wide-bandgap GaN-based heterojunction vertical Hall sensors for high-temperature magnetic field detection 物理学报. 2019, 68(15): 158502 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190413

二维材料WTe,用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two–dimensional $\mathrm{WTe}_2\mathrm{-based}$ gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642

高性能石墨烯霍尔传感器

High performance graphene Hall sensors 物理学报. 2017, 66(21): 218501 https://doi.org/10.7498/aps.66.218501

芯内双微孔复合腔结构的光纤法布里-珀罗传感器研究 Dual micro-holes-based in-fiber Fabry-Perot interferometer sensor 物理学报. 2018, 67(20): 204203 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180528 专题:柔性电子

蚕丝基可穿戴传感器的研究进展*

李胜优1) 刘镓榕1) 文豪1) 刘向阳2) 郭文熹1)†

1) (厦门大学物理科学与技术学院, 生物仿生与软物质研究院, 厦门 361005)

2) (新加坡国立大学理学院, 新加坡 119077)

(2020年5月31日收到; 2020年6月30日收到修改稿)

近年来,可穿戴电子产品得到了广泛的研究,为健康监测、人类疾病诊断和治疗以及智能机器人提供了 新的机会. 传感器是可穿戴电子产品的关键组成部分之一. 蚕丝 (bombyx mori) 材料具有高产量、优异的拉 伸强度 (0.5—1.3 GPa) 和韧性 (6×10⁴—16×10⁴ J/kg)、良好的生物相容性、可降解性以及易加工性等特 征. 随着生物材料和相关制造技术的快速发展,蚕丝基先进材料被研究应用在可穿戴传感器中. 本文首先介 绍了蚕丝自下而上的层结构以及蚕丝基先进材料的形态和特点,随后综述了近年来蚕丝在可穿戴传感领域 的研究进展,包括机械 (应力、应变) 传感器、电生理传感器、温度传感器及湿度传感器等. 讨论和总结了不同 传感器的工作机制、结构和性能,蚕丝蛋白在其中的作用以及它们在健康监测中的应用. 最后,提出蚕丝基可 穿戴传感器在实际应用中所面临的挑战和未来展望.

关键词: 蚕丝纤维, 丝素蛋白, 可穿戴传感器, 介观调控 PACS: 87.85.jf, 81.40.-z, 81.40.Jj, 84.37.+q

DOI: 10.7498/aps.69.20200818

1 研究背景

在过去的几十年,人们已经广泛研究了能够承 受拉伸、弯曲或其他形变的柔性可穿戴电子器件^[1]. 它们一般由传统的刚性系统和可拉伸材料组成:前 者通常表现出良好的电学性能,后者能和橡皮筋一 样伸展或像纸一样折叠^[2].在人口快速增长的今天, 人们对柔性电子设备的需求将日益增长.同时,在 全球范围内废弃电子设备的处理对环境造成不利 的影响已经引起了相当大的关注.这是因为大多数 电子设备由不可降解的原材料组成,无法满足消费 电子产品频繁更新的速度.随着生物材料和相关制 造技术的快速发展,研究人员致力于将生物基材料 与柔性电子设备相结合,以实现可持续发展.各种 天然或合成聚合物,如蚕丝^[3-5]、胶原^[6]、明胶^[7]、 DNA^[8,9]、纤维素^[10]和热塑性聚酯^[11]已被用于构 建可生物降解和生物相容的电子器件^[12].这些材料不仅可以作为柔性基底或封装层,还可用作柔性电子器件的电介质层^[13].

蚕丝是一种古老的生物材料,它的起源可以追 溯到公元前 3500 年左右.到公元前 130 年,中国 的丝绸面料和制造技术已经在全世界范围内传播 开来.蚕丝纤维自古以来就因其光泽的外观、良好 的弹性和轻盈的重量而被广泛用于纺织工业,使得 横贯亚欧大陆的贸易路线被称为"丝绸之路".此 外,由于其机械韧性,蚕丝纤维已被用作眼部和唇 部手术的缝合线^[14].从本质上讲,天然丝是存在于 一些节肢动物腺体中的纤维蛋白质,例如蚕、蜘 蛛、蝎子、螨虫和蜜蜂等.目前,商用的蚕丝主要来 源于家蚕 (bombyx mori)^[15],其具有高产量^[16]、优 异的拉伸强度 (0.5—1.3 GPa)和韧性 (6 × 10⁴— 16 × 10⁴ J/kg)^[17]、良好的生物相容性、可降解性 以及易加工性^[18]等重要特征.这赋予了蚕丝蛋白

* 国家自然科学基金 (批准号: 51502253) 和深圳市知识创新计划基础研究 (批准号: JCYJ20180306173007696) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wxguo@xmu.edu.cn

^{© 2020} 中国物理学会 Chinese Physical Society



图 1 蚕丝基先进材料应用于柔性电子领域的时间发展线 生物可吸收电子^[3](2009);超共形电子^[21](2010);柔性 OTFTs^[22](2011);瞬态电子^[5](2012);共形无线生物传感器^[30](2012);柔性太阳能电池^[31](2014);生物摩擦发电机^[32](2015);生物忆阻 器^[33](2015);碳化丝织物(CSF)可穿戴应变传感器^[34](2016);蚕丝衍生的碳基电子皮肤^[35](2017年);皮肤可拉伸电极^[36](2018);基 于生物可降解和可拉伸蛋白质的传感器^[37](2019);全纺织电子皮肤^[38](2019);可调温度的电子皮肤^[39](2020)

Fig. 1. The timeline of the development of silk-based advanced materials for soft electronics: Bioresorbable electronics^[3] (2009); ultraconformal bioelectronics^[21](2010); flexible OTFTs^[22] (2011); transient electronics^[22](2012); conformal wireless biosensors^[22](2012); flexible solar cells^[31] (2014); bio-triboelectric generator^[31] (2015); bio-memristor^[33] (2015); carbonized silk fabric (CSF) wearable strain sensors^[34] (2016); silk-derived carbon based E-skins^[35] (2017); on-skin stretchable electrodes^[36] (2018); biodegradable and stretchable protein-based sensor^[37] (2019); all-textile electronic skin^[38] (2019); electronic skin for human thermoregulation^[39] (2020).

在生物领域中的多种应用,包括组织工程^[16]、伤口愈合^[19]和药物缓释^[20]等.2009年,美国西北大学Kim等^[3]首次将蚕丝材料引入柔性电子领域,在具有水溶性和生物相容性的蚕丝膜上集成了单晶硅电子器件.2010年,Kim等^[21]利用蚕丝膜为柔性基底构建出全贴合的生物集成电子器件. 2011年,Hwang等^[22]在PET基底上利用蚕丝薄膜作为栅极电介质,开发出一种柔性并五苯有机场效应晶体管(flexible organic thin film transistors,OTFTs).它具有23.2 cm²·V⁻¹·s⁻¹的高迁移率值和-3 V的低工作电压,性能优于几种无机薄膜晶体管.2012年,Hota等^[23]开发出一种丝蛋白基的生物忆阻器.图1详细展示了蚕丝基先进材料在柔性电子中的时间发展线.

可穿戴传感器是柔性电子设备中最重要的部分之一,在监测人体和机器人运动^[24-26]、个人医疗保健^[27,28]以及检测食品系统的整体卫生^[29]等方面有广泛的应用潜力.本文的目的是总结近年来蚕丝材料在可穿戴传感器领域的研究进展.首先介绍蚕丝的层级结构和蚕丝基先进材料的形态、特征.随后,重点讨论和总结近年来蚕丝材料在可穿戴传感器上的应用,包括机械(应变、压力)、电生理、温度和湿度传感器等.最后,给出对蚕丝材料在可穿戴传感领域的总结及展望.

2 蚕丝的层级结构及性能

2.1 蚕丝的层级结构

天然蚕丝纤维由两种类型的自组装蛋白组成: 丝素蛋白 (silk fibroin, SF)和丝胶蛋白 (silk sericin, SS)^[40]. SF 是蚕丝纤维的结构中心, 约占蚕 丝重量的 70%-80%, 而 SS 是毛虫分泌的水溶性 蛋白质,占蚕丝重量的 25%—30%,用于将 SF 粘 合成茧^[14,15]. SS 在人体中会引起免疫反应, 所以一 般将其溶解在煮沸的碱性溶液中去除. SF 的主要 结构由甘氨酸 (Gly, G), 丙氨酸 (Ala, A) 和丝氨 酸 (Ser, S) 以 (-G-A-G-A-G-S-), 的序列组成^[15,33]. SF 具有非常高的分子量,由结晶区的疏水重链 (约 390 kDa) 和非结晶区的亲水轻链 (约 26 kDa) 组成,比例为1:1,两者通过二硫键结合在一起.重 链是高度规则的生物聚合物,其由12个疏水结构 域组成,其中散布有11个亲水结构域.疏水结构 域含有重复序列的氨基酸(称为重复结构域),而亲 水结构域含有非重复序列的氨基酸 (称为非重复结 构域)^[41-44]. 其中, 重复结构域 (主要包含 G, A, S) 能够通过氢键作用将它们组合成 β-片或 α-螺旋. 在此基础上, β-片又通过范德瓦耳斯力/疏水相互 作用构建出高度紧密且有组织的三维(3D)结构-



图 2 SF 纤维和非纤维材料的层级网络结构示意图^[46] Lv1: 氨基酸序列; Lv2: α-螺旋和β-折叠; Lv3: β-微晶; Lv4: β-晶体网络; Lv5: 纳米纤维网络

Fig. 2. Schema of the hierarchical network structures of SF fibers and none-fiber silk materials^[46]. Lv1: the amino acid sequence; Lv2: α -helix & β -sheet; Lv3: β -crystallites; Lv4: crystal network; Lv5: nanofibrils network.

β-微晶; 非重复结构域 (主要包含谷氨酸、天冬氨酸、精氨酸和赖氨酸等) 形成 SF 中的半无定形区域 (无规则卷曲)^[45].这些无定形链将β-微晶连接 在一起,形成纳米原纤维.目前,所有形态的蚕丝 基材料 (包括纤维、水凝胶、薄膜和支架等)在介观 尺度下均由纳米原纤维网络构成.所以,单个纳米 原纤维被定义为蚕丝的基本介观结构单元^[46].显 然,纳米原纤维的强度和稳定性以及它们之间的相 互作用对宏观机械性能有很大影响.比如,天然蚕丝 纤维通过纳米原纤维之间强的物理接触形成,而在 SF 水凝胶、薄膜和骨架中,纳米原纤维的交互作用 较弱.图 2 详细展示了 SF 基材料的多级网络结构.

2.2 蚕丝基先进材料

天然蚕丝纤维被广泛制成纱线和纺织品, 与聚

合物纤维相比具有良好的生物相容性和机械韧性. 将无机或有机功能材料 (例如碳基材料、金属纳米 材料和导电聚合物)与丝纤维整合在一起,可开发 出导电纤维^[34]或导电织物^[38].例如,氧化石墨烯 (graphene oxide, GO)作为一种常见的功能性无 机材料,利用氧化还原反应将 GO 转化为还原 GO (reduced GO, rGO)后,可以通过分子间氢键和疏 水相互作用与蚕丝纤维结合^[47](图 3(a)),构筑成 导电的 rGO 涂层纤维. Liu 等^[48]利用浸涂方式构 建了柔软且导电的 rGO 涂层丝织物,进而将其开 发成一种具有多层结构的可穿戴压力传感器,可用 于监测人体运动.

天然蚕丝纤维经过脱胶处理后得到再生 SF (regenerated silk fibroin, RSF) 溶液^[49]. RSF具有 生物相容性和可降解性,在人体内不会引起炎症反


图 3 蚕丝基材料的介观功能化 (a) SF 和 GO 之间的键合^[47]; (b) 热处理下β片和无规则卷曲之间可调控的结构变化^[17]; (c) 一 种蚕丝基忆阻器^[33]; (d) 用于生物摩擦发电机的蚕丝纳米纤维膜^[32]; (e) β-折叠衍生的碳结构的基本示意图^[64]

Fig. 3. Mesoscopic functionalization of silk-based materials: (a) The chemical bonding between SF and $GO^{[47]}$; (b) the revisable structure changes of β -sheets and random coils under high thermal treatment^[17]; (c) a silk-based memristor^[33]; (d) silk nanofiber membrane for bio-triboelectric generator^[32]; (e) schematic of β -sheet-derived carbon basic structural units^[64].

应,因此,基于RSF的柔性电子设备能够用于可穿 戴和植入式生物医学或医疗保健^[22,50-52].同时, RSF的光学透明性和基于溶液的易加工性使其可 制成各种形态,比如薄膜、水凝胶和骨架等,这一 方面为柔性薄膜或透明电子器件的微/纳米加工提 供便利^[7,23,53].另一方面,有助于其与功能材料在介 观尺度下的结合,改善本身的机械性能和导电性 能.比如,Pan等^[54]通过引入碳纳米管 (carbon nano tubes, CNT)增加 RSF 中的 β-折叠结构来 改善其机械性能和电导率. Lv 等^[55] 在 RSF 水溶 液中掺入凯夫拉纳米纤维后合成出一种 RSF 纤维 膜,其杨氏模量提高了 2 倍. 此外, RSF 的介观可 控性使得其能够改善本身的亲/疏水性能、酶/药释 放速率和降解速率. 例如, Cebe 等^[17]发现,在热处 理的条件下, RSF 的β-微晶可以翻转成无规则卷 曲 (图 3(b)). 2014 年, Huang 等^[56] 指出提高 RSF 中β-微晶的含量能降低 RSF 的水溶性,这完全可 以通过控制水蒸气退火时间和退火温度来实现. Musameh 等^[57]利用 RSF 在膜中易于固定酶的特性,制备出第三代生物传感器. RSF 薄膜的降解速率的可控性促使新技术的出现,比如以可编程的方式溶解植入式器件^[22,58–60].

通过介观功能化, SF 也能成为柔性电子器件 中的有效组分.首先,丰富的氢键和疏水相互作用 使其被开发成一种优异的介电材料 (介电常数为 6.1), 可以用作 OTFTs 和阻变存储器的介电层, 例 如, 2015年, Wang 等^[33]利用 RSF 薄膜开发出一 种具有双极阻变效应的存储器 (图 3(c)). 对于可擦 写阻变效应,开关比约107、保持时间大于4500s; 而在写一次读多次阻变效应上,开关比为10⁸、保 持时间为 104 s. 另外, 由于 RSF 优异的机械强度、 电负性和生物相容性, Kim 等^[32] 开发出一种弓形 的生物摩擦发电机 (bio-triboelectric generator, Bio-TEG)(图 3(d)), 选取静电纺丝的蚕丝纤维膜 作为摩擦层. 在 5 MΩ 的电阻率下, Bio-TEG 的表 面电荷密度和瞬时电功率分别高达 1.86 μC·m⁻² 和 4.3 mW·m⁻². 除了二维膜状的 Bio-TEG 外, 还 可以设计 RSF 与其他功能成分组合,将其加工成 基于蚕丝织物的柔性摩擦纳米发电机[61]. 特别地, SF 结构中含有大量官能团而使其成为一种有前途 的生物可再生碳源¹⁴. 通过对蚕丝进行热处理后,

Table 1

可以合成出具有可控孔径的氮掺杂"丝碳"^[62,63]. Cho 等^[64] 报道了 SF 的碳化机理,当加热至 350 ℃ 时, SF 中的β-片层结构会转变为 sp² 杂化的碳六 方结构. 而加热至 2800 ℃ 后,结晶层会进一步生 长成高度有序的石墨结构 (见图 3(e)).

3 蚕丝基可穿戴传感器的研究进展

2016年以来,蚕丝基先进材料被研究用在可 穿戴传感器中,既可以用作贴肤的柔性基底,又可 以用作传感材料,按类型分为机械(应变、压力)传 感器、电生理传感器、温度和湿度传感器等.表1 详细总结了各类型传感器的材料特性和功能.

3.1 机械应变传感器

2016年, Zhang 等^[34] 开发出一种皮芯结构的 蚕丝纤维型应变传感器 (图 4(a)).利用迈耶棒涂层 的方式,将石墨 (graphene, Gr) 涂覆在丝纤维表面 形成导电纤维,随后用 Ecoflex(一种硅胶)将其封 装成应变传感器.在对蚕丝纤维进行拉伸时,贴附 在上面的 Gr 片产生裂纹,导致纤维电导率的变化, 从而实现了应变传感的功能.该传感器在 0—15% 的应变范围内,灵敏度系数 (gauge factor, GF) 值

Table 1.	building of properties and functs	ions of sink based weare			
传感器类型	传感材料	基底材料	信号	应用	文献
应变	蚕丝纤维和Gr	Ecoflex	电阻	关节运动	[34]
应变	碳化的丝织物	Ecoflex	电阻	人体运动	[65]
应变	PSB	PSB	电阻	手指运动	[67]
应变	Ag NWs	RSF膜	电流	人体运动	[6 8]
压力	CSFM	PDMS	电流	脉搏运动	[35]
应变+压力	Ag NFs和Ecoflex	RSF膜	电容	手臂运动	[37]
压力	蚕丝纤维和Ag NWs	Ecoflex	电容	智能织物	[69]
压力	rGO	蚕丝织物	电阻	脉搏运动	[48]
压力	Ag NWs	蚕丝织物	电容	手臂运动	[3 8]
电生理	Au	RSF膜	电阻	肌电图	[36]
电生理	m Ag/AgCl	RSF水凝胶	电压	心电图	[72]
电生理	Ag NWs	RSF水凝胶	电压	心电图	[73]
温度+压力	碳化的丝纤维	PET	电阻	电子皮肤	[74]
温度	离子液体和丝纤维	Ecoflex	电阻	智能织物	[69]
温度+加热器	Ag NFs $+$ Pt	RSF膜	电阻	电子皮肤	[39]
湿度	Gr	RSF膜	电阻	表皮电子	[75]
应变+湿度+温度	IDE (Ag NWs)	RSF膜	电容	呼吸监测	[81]

表 1 蚕丝基可穿戴传感器的材料特性和功能总结 Summary of properties and functions of silk-based wearable sensor



图 4 蚕丝基应变传感器的设计 (a) 一种皮芯结构的石墨/蚕丝柔性应变传感器^[34]; (b) 一种基于碳化蚕丝织物的可穿戴应变 传感器^[65]; (c) 一种用于监测人体运动的 RSF 基水凝胶^[67]; (d) 一种 RSF 基的单电极 TENG 和应变传感器整合平台^[68] Fig. 4. Design of silk-based strain sensor: (a) A graphite/silk flexible strain sensor with sheath-core structure^[34]; (b) a wearable strain sensor based on carbonized silk fabric^[65]; (c) an RSF-based hydrogel for monitoring human movement^[67]; (d) an RSF-based single electrode TENG and strain sensor integrated platform^[68].

为14.5,3000次循环测试后仍保持良好的稳定性. 将其贴附在皮肤上可以监测关节运动,比如手指、 手腕弯曲,或者集成到多向应变传感器中监测人体 运动的多轴应变. Wang 等^[65] 开发了一种蚕丝 织物应变传感器,将编织好的蚕丝织物进行碳 化处理^[64],随后用 Ecoflex 封装成柔性应变传感器 (图 4(b)). 当对其进行拉伸时, 内部被碳化的纤维 接触减少甚至断裂,对总电阻产生变化,从而实现 了应变传感. 它具有极高的拉伸极限 (大于 500%), 应变小于 250% 时, GF 为 9.6; 应变在 250%-500%之间时, GF为 37.5; 即使对于 0-1% 的范 围内的应变, GF 仍可达到 5.8, 几乎是金属传感材 料 GF(2.0)的 3 倍^[66]. 另外该传感器还具有快速响 应 (小于 70 ms) 和高稳定性 (100% 应变下拉伸 6000个周期). 由于其优异的灵活性、高灵敏度和 广泛的工作范围,这种碳化的蚕丝织物传感器可应 用于监测全方位的人体活动,包括剧烈运动,如关 节的弯曲和旋转、行进、慢跑和跳跃,或者微妙的 运动,如脉搏、呼吸、情绪表达和发声.2019年, Yang 等^[67] 利用聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)/ RSF/硼砂 (PVA/RSF/borax, PSB) 制成一种水 凝胶应变传感器 (图 4(c)), 在 PSB 水凝胶中, PVA 和硼砂分别具有高拉伸性和导电性, 而 RSF 可提高水凝胶的稳定性, 增加凝胶的水分摄 入量以及保水性. 该 PSB水凝胶具有可承受 5000%的应变极限,良好的保水性、自愈性以及可 调节的导电性和胶粘性,同时,其作为传感平台可 监测人体运动. Gogurla 等^[68]将银纳米线 (Ag nanowires, Ag NWs) 线植入 RSF 薄膜中制备了 一种应变传感器, 其拥有较高灵敏度 (GF = 30), 能稳定地监测手指和关节的弯曲,同时利用 RSF 膜作为摩擦层, Ag NWs 作为电极制备出一 种单电极的 Bio-TEG, 它能很好地贴合皮肤, 当手 指触摸时,皮肤与 RSF 膜发生电荷转移,进而产生 开路电压且功率密度为2mW/m². 此外将两者整 合在一张 RSF 膜后,器件兼具应变传感和能量收 集 (图 4(d)). 这对于在人机界面上带来多功能的 生物电子传感器具有借鉴意义.

3.2 机械压力传感器

2017年,清华大学 Qi 等^[35]利用静电纺丝技 术将 RSF 溶液加工成纳米纤维薄膜, 随后对其进 行碳化处理,制得碳化的蚕丝纳米纤维膜 (carbonized silk nanofiber membranes, CSNM) 并将其作为传感器的活性材料. 使用聚二甲基硅氧 烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 将其封装成 透明的类皮肤电阻压力传感器. 当粘附在人体皮 肤上可以检测和收集人体生理信号(脉搏、呼吸、 静脉脉冲和声带振动)和物理信号,并展示出高灵 敏性 (sensitivity, S), 在 0.8 - 400.0 Pa下, S = 34.47 kPa⁻¹, 在 400—5000 Pa 下, S = 1.16 Pa⁻¹. 检测限最低为 0.8 Pa, 响应时间小于 16.7 ms, 在 大于 10000 次循环下保持良好的稳定性. 此外, 可 以通过改变静电纺丝时间来调节其灵敏度,以满足 各种应用的不同要求. 通过溶液法制备的 RSF 薄 膜拥有良好的生物降解、生物相容以及亲肤性,常 常被视作皮肤和植入式电子设备的理想平台之一. 然而, RSF 膜的固有脆性限制了其在柔性电子器 件中的应用. 厦门大学 Hou 等^[37] 成功克服薄膜的

脆性和水溶性,开发了一种高度可拉伸、透明、柔 韧、低弹性模量的 RSF 薄膜, 可以舒适地粘附在皮 肤上,不会产生排斥反应.其次,通过静电纺丝与 转移技术将这种 RSF 薄膜与银纳米纤维 (Ag nanofibers, Ag NFs) 结合, 制备了一种柔性/可拉 伸的 Ag NFs/SF 导电电极. 该电极具有可控的低 表面电阻 (10.5 Ω/sq) 和高透光率 (大于 90%). 同 时, 在拉伸大于 60%, 弯折次数超过 2200 次后, 方 阻保持不变. 基于此电极, 进一步制备出柔性电容 式触觉传感器 (图 5(a)), 兼具压力和应变传感. 它 不仅具有广泛的压力和应变的监测范围(从 35 Pa—700 kPa), 还具有良好的透气/透水性和生 物相容性,因此可贴在皮肤上长期使用.在监测人 体活动上,将传感器贴附在喉咙上可实时监测气管 和食道的振动. 另外, 该传感器还能监测手臂的大 幅度运动. 经过 7200 次循环稳定性测试后, 信号 仍保持稳定.结合其生物降解性和皮肤舒适性,基 于 Ag NFs/SF 的贴肤传感器将在体外甚至体内的 健康监测设备中有广泛的应用前景. 2019年, Wu 等^[69] 开发出一种蚕丝包裹的纤维型压力传感



图 5 蚕丝基压力传感器的设计 (a) 一种 RSF 基的生物相容和可降解压力传感器^[37]; (b) 一种蚕丝包裹的纤维基压力传感器^[69]; (c) 一种基于蚕丝织物的无线压力传感器^[88]

Fig. 5. Design of silk-based pressure sensor: (a) An RSF-based biocompatible and degradable pressure sensor^[37]; (b) a silk fiber wrapped fibrous pressure sensors^[69]; (c) an wireless pressure sensor based on silk fabric^[38].

器 (图 5(b)). 其中每个传感单位由两根 Ecoflex 封 装的导电纱线垂直贴合在一起组成, 而导电纱线首 先需要将蚕丝纤维包裹在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 或聚氨酯 (polyurethane, PU) 纱线上, 随后再将 Ag NWs 涂 覆在蚕丝纤维上或者纤维之间的空隙中.在此,蚕 丝和 Ag NWs 的混合体为电极, Ecoflex 为介电弹 性体. 该传感器拥有高的灵敏度 (0-4 kPa 内, $S = 0.136 \text{ kPa}^{-1}$), 低的响应时间 (0.25 s), 良好的 稳定性 (大于 5000 次循环). Wu 等^[38] 制备了一种 基于蚕丝纤维的全织物无线压力传感器(图 5(c)), 通过在蚕丝织物表面上转移 Ag NFs 获得高导 电织物 (方阻为 0.33 Ω/sq), 夹在两个织物电极之 间的 3D 透气织物用作介电层. 该传感器具有 0.283 kPa⁻¹的灵敏度和良好的稳定性(大于 20000个循环). 可用于监测人体运动 (手指和关节 等).同时,将其贴附在衣服上通过光纤感应线圈能 进行无线实时压力检测,谐振频率偏移灵敏度为 6.8 MHz/kPa. 为此, 全织物传感器在电子皮肤智 能织物领域将有广阔的应用前景.

3.3 电生理传感器

电生理传感器可检测人体心血管、神经和肌肉 活动期间的生物电势变化^[70]. 这些传感器的核心 问题是设计薄的、共形的以及生物相容的表皮电 极, 以减少皮肤与电极的接触阻抗. 因此, 为了获 得可靠的电生理信号,考虑柔软电极与皮肤之间的 界面至关重要. 2018年, Chen 等^[36]在 RSF 膜中 引入 Ca2+, 并通过控制环境湿度, 得到塑化的 RSF 膜,与人体皮肤有较高的贴合度,增塑后的 RSF 膜 杨氏模量从 5-12 GPa 减小为 0.4-2.0 MPa, 拉 伸率从 20% 增大到 400%. 在此基础上, 将金 (Au) 沉积在 RSF 薄膜上制得电极. Au 电极在塑 化期间形成褶皱结构[71],同时保持了电极的高导 电性和可拉伸性. 由此组成的电生理传感器与皮肤 产生共形接触,实现低界面阻抗,从而获得高质量 的肌电图 (electromyogram, EMG) 信号 (图 6(a)). 2018年, Seo 等[72] 报道了一种用于监测心电图 (electrocardiogram, ECG)的 Ca²⁺改性 RSF 水凝 胶. 随着掺入 Ca²⁺浓度升高, RSF 水凝胶展现出 强的粘弹性并实现了离子型导电,电导率由 0.005 提高到 5.99 mS/cm. 当 RSF 胶粘剂置于 Ag/AgCl 金属电极和生物界面之间时, 测得 1.5 kΩ 的低阻 抗且 2 h 后阻抗没有变化. 如图 6(b) 所示, 由于金 属电极和皮肤之间的弱接触和高阻抗,可观察到基 线的波动、高的噪声水平及较低的信号幅度.相反, 含 RSF 的 ECG 电极测量的电生理信号清晰, 噪 声水平低且基线波动可忽略. 由于商用水凝胶的剥 离强度 (0.2 N/m) 较低, 这种电极在弯曲和松弛 时,会与皮肤发生脱落现象,从而导致测量 ECG 信号波动. 而使用 RSF 的电极测量的信号即使在 重复弯曲下也不会变形,且在手臂上保持稳定,不 会在多次运动循环中脱落.因此, RSF 不仅可用作 胶粘剂,还可用作导电凝胶,以精确测量实时的 ECG 信号. 与之类似地, Jo 等[73] 克服商用 Ag/AgCl 湿电极不能长期贴合皮肤的缺点,开发出一种 RSF 基 ECG 传感器. 如图 6(c) 所示, 在 PET 基 底上旋涂一层 Ag NWs 薄膜, 再利用 RSF 水凝胶 将薄层与金属帽联锁在一起,最后去除 PET 得到 可监测 ECG 的电极. 虽然 RSF/Ag NWs 电极的 ECG 信号略微嘈杂, 但基线没有漂移表明电极很 好地附着在皮肤上. 共形接触电极即使附着在出汗 的皮肤上也能记录 ECG 信号, 产生清晰可见的 P, Q, R, S和T波. 这些结果展示了 RSF/Ag NWs 电极作为 ECG 传感器的显著优势, 可用于人们的 长期健康监测.

3.4 温度和湿度传感器

除了机械传感器和电生理传感器,许多其他类 型的蚕丝基可穿戴传感器被用作监测温度、湿气 等. 2017年, Wang 等^[74]利用静电纺丝技术将蚕丝 纤维沉积到铜箔上,随后对其进行碳化处理,再将 其转移到 PET 基底上制得蚕丝衍生的双模传感 器,可同时监测温度和压力(图 7(a)). 当温度升高 时, 其电阻下降, 灵敏度约为 0.81%/℃, 响应时间 少于2s.此外该传感器显示出良好的柔韧性,在弯 折和正常的状态下对外部温度的改变有相同的响 应. 厦门大学 Wu 等^[69] 通过对比 Gr, CNT, Ag NWs和TF₂N(一种离子液体)发现CNT+TF₂N 组合的温敏性能最好,达到1.23%/℃.将蚕丝纤维 包裹在纱线上并涂覆 CNT+TF₂N, 最后利用 Ecoflex 将其封装成纤维传感器进而制备出电子织 物 (图 7(b)). 蚕丝纤维作为中间介质增加了纱线 的柔韧性、耐磨性及导热性. 该传感器在 30—65 ℃ 范围内具有良好的灵敏度 ($|\Delta R| R/R_0/\Delta T =$ 1.23%/℃). 在 10 V 的固定电压下, 器件的电流从



图 6 RSF 基电生理传感器的设计 (a) 一种用于 EMG 监测的 RSF 塑化电极^[36]; (b) 一种 Ca²⁺改性的 RSF 胶粘剂^[72]; (c) 一种用 于 ECG 监测的可穿戴 Ag NW/RSF 电极^[73]

Fig. 6. Design of RSF-based electrophysiological sensors: (a) An RSF plasticized electrode for EMG monitoring^[36]; (b) a Ca²⁺ modified RSF adhesive^[72]; (c) a wearable Ag NW/RSF electrode for ECG monitoring^[73].

30 ℃的 17.30 µA 增加到 100 ℃的 44.93 µA,显示出负温度系数行为. 30—45 ℃的响应时间为 16.5 s,400 个循环期内性能保持稳定. 这表明了传感器具有良好的稳定性和循环性. 此外,蚕丝包裹 结构增加了纤维的柔韧性,从而该传感器可以承受 较大的弯曲而不改变其导电性能. 在弯曲角度 0°—360°下,传感器的电阻变化小于 1%. 此外,其 还具有感测水温和防水性能,适用于制造手套和衣服等纺织品. 厦门大学 Huang 等^[39]设计了一种三明治夹层的 RSF 基加热控温器件 (图 7(d)),通过 在 RSF 复合膜两面分别构筑高机械柔性的金属 纳米丝来实现加热与测温. 在加热方面,将银的 纳米纤维丝与此 RSF 复合膜结合,得到柔性可穿

戴的蛋白基加热器,该加热器能量密度达到 152.2 W⁻¹·cm²,在75%拉伸下,其发热温度变化 小于10%.除了稳定的焦耳加热性能,该加热器利 用热致变色原理,作为电子皮肤,能在特定环境下 对人体进行伪装.在控温方面,铂(Pt)纳米网络 与RSF复合膜结合得到测温元件.如图7(d)所示, 用模板法分隔成的5×5的阵列型感温元件,并结 合喷墨打印法制备电路.研究表明,这种阵列型测 温器能较精确地获得加热器发热的温度分布图和 每个单元的温度值,实现了皮肤加热与控温.同时, 该RSF基柔性温度传感器具有生物相容性与降解 性,消除了因合成材料引起大量电子垃圾的顾虑, 且能较好地实现规模化控温加热功能.在蚕丝基湿



图 7 蚕丝基温度和湿度传感器的设计 (a) 一种蚕丝衍生的可穿戴温度和压力传感器^[74]; (b) 一种可监测温度和压力蚕丝基电子织物^[69]; (c) 一种基于 RSF 的可自愈的多功能电子纹身^[75]; (d) 一种可控温的 RSF 基耐热电子皮肤^[39]

Fig. 7. Design of silk-based temperature and humidity sensor: (a) A silk-derived wearable temperature and pressure sensor^[74]; (b) a silk-based electronic fabric for temperature and pressure sensing^[69]; (c) a self-healable multifunctional electronic tattoos based on $RSF^{[75]}$; (d) an RSF-based heat-resistant electronic skin for thermoregulation^[39].

度传感器的研究中, Wang 等[75] 报道了一种基于 Gr/RSF/Ca²⁺的自愈合、多功能电子纹身.这种高 度灵活的电子纹身通过将 Gr/RSF/Ca2+悬浮液 打印或直接书写在 RSF 薄膜上制得 (图 7(c)). RSF/Ca²⁺薄膜提供了可拉伸性和生物相容性,可 以长时间贴肤使用, 而分布在基质中的 Gr 形成导 电路径,用于响应环境变化.由于其对多种刺激的 灵敏性,被开发为兼具应变、湿度和温度的多功能 传感器. 当相对湿度从 11.3% 增加到 85.1% 时, 相对 电阻变化 (R/R₀) 从 0.2% 增加到 2.3%. 这表明 Gr/ RSF/Ca²⁺薄膜能够监测较大范围的湿度变化.且 其在重复的湿度感应测试中有良好的稳定性,响应 和恢复时间(定义为达到稳定值的90%所需的时 间)分别为3和6s.这与大多数报道的湿度传感 器^[76-78]相当. 其湿度传感的原理与 Gr/RSF/Ca²⁺ 基质与水分子的相互作用有关. 因为 RSF 基质中 的 Ca²⁺离子可以从环境中捕获水, 一个 Ca²⁺离子 可以结合 6-8 个水分子^[79].因此,相对湿度越大, 越多的水分子被 Ca2+捕获, 从而导致基质膨胀和 Gr 导电路径的减少^[80]. 这个过程是可逆的, 当相 对湿度恢复到其初始值时,传感器电阻又恢复到原 点状态. 2020年, Luo 等^[81]开发了一种基于 Ag NWs 叉指电极 (interdigitated electrodes, IDEs) 的 RSF 薄膜传感器, 用于可穿戴式呼吸监测. 其通 过刮涂、氧化和刻蚀等工艺将 IDE 与 RSF 集成在 一起. 经处理后的 RSF 薄膜显示出对水蒸气渗透 及人类呼吸的出色响应, 能准确区分人的呼吸频 率, 有效辨别正常、深呼吸及快呼吸, 响应速度快 (4 Hz). 该湿度传感器在弯曲测试中表现出良好的 机械稳定性, 并且能直接与商业电容测试模块集成 在一起, 这表明其在未来能以环保、便携式和低成 本的方式应用于呼吸监测.

4 总结及展望

随着生物材料和相关制造技术的快速发展,研 究人员致力于将生物材料与柔性电子制备技术相 结合,赋予器件生物相容、可降解性能.蚕丝作为 一种古老的天然生物材料,凭借其机械柔韧性、生 物相容性、可编织/可生物降解性、新颖的介电特 性、形态的多样性以及大规模生产等特征,目前被 广泛应用于可穿戴传感器领域.本综述首先介绍了 蚕丝的五级结构以及蚕丝基先进的材料的形态、特 点及应用,随后总结了近年来蚕丝基材料在可穿戴 传感器领域的研究进展,包括机械(应变、压力)传 感器、电生理传感器、温度传感器及湿度传感器. 其中机械传感器主要用于监测人体运动(手指、关 节、脉搏、喉咙等),电生理传感器用于监测人体的 生理信号(EMG, ECG等),而温度、湿度传感器则 可用于构建多功能的电子皮肤、表皮电子.蚕丝基 材料在其中既可作为柔性基底,提供良好的可拉伸 性、生物相容性及可降解性,又可用作介电层、摩 擦层和中间介质.另外,蚕丝可转化为氮掺杂的导 电碳质材料,这为其在可穿戴传感器和与能量相关 的柔性设备领域内提供了广阔的应用前景.

尽管已经获得了各种性能良好的蚕丝基物理 传感器,但离产业化仍有很长距离.例如,许多研 究集中在检测单个信号并提高其感测性能上,而尚 未实现无噪声干扰的同时多模态检测^[82].传感器 与电源、通信和数据处理单元的集成是另一个巨大 的挑战.目前,传感信号是通过传感器和数据采集 系统的刚性接线接收的,这些信号未达到实时健康 监控中便携性和舒适性的要求.然而,考虑到蚕丝 基可穿戴传感器仅在最近几年才出现,因此可以期 待具有高灵敏度、灵活性、生物相容性、耐用性和 便携性的新型传感器出现.

参考文献

- Wu J, Li M, Chen W Q, Kim D H, Kim Y S, Huang Y G, Hwang K C, Kang Z, Rogers J A 2010 Acta Mech. Sin. 26 881
- [2] Yu C, Zhang Y, Cheng D, Li X, Huang Y, Rogers J A 2014 Small 10 1266
- [3] Kim D H, Kim Y S, Amsden J, Panilaitis B, Kaplan D L, Omenetto F G, Zakin M R, Rogers J A 2009 Appl. Phys. Lett. 95 133701
- [4] Christian M, Mahiar H, Roger K, Ronnie J, Rebeca M, My H, Olle I S 2011 Adv. Mater. 23 898
- [5] Hwang S W, Rogers J A 2012 Science 337 1640
- [6] Hsieh C Y, Hwang J C, Chang T H, Li J Y, Chen S H, Mao L K, Tsai L S, Chueh Y L, Lyu P C, Hsu S S H 2013 Appl. Phys. Lett. 103 023303
- [7] Irimia V M, Troshin P A, Reisinger M, Shmygleva L, Kanbur Y, Schwabegger G, Bodea M, Schwödiauer R, Mumyatov A, Fergus J W 2010 Adv. Funct. Mater. 20 4069
- [8] Yumusak C, Singh T B, Sariciftci N S, Grote J G 2009 Appl. Phys. Lett. 95 341
- [9] Hagen J A, Li W, Steckl A J, Grote J G 2006 Appl. Phys. Lett. 88 1772
- [10] Wang Z, Tammela P, Zhang P, Stromme M, Nyholm L 2014 J. Mater. Chem. A 2 16761
- [11] Bettinger C J, Zhenan B 2010 Adv. Mater. 22 651
- [12] Irimia V M, Sariciftci N S, Bauer S 2011 J. Mater. Chem. 21 1350
- [13] Bettinger C J, Bao Z 2010 Polym. Int. 59 563
- [14] Vepari C, Kaplan D L 2007 Prog. Polym. Sci. 32 991

- [15] Rui F P P, Silva M M, Bermudez V D Z 2016 Macromol. Mater. Eng. 300 1171
- [16] Kundu B, Rajkhowa R, Kundu S C, Wang X 2013 Adv. Drug Delivery Rev. 65 457
- [17] Cebe P, Hu X, Kaplan D L, Zhuravlev E, Wurm A, Arbeiter D, Schick C 2013 Sci. Rep. 3 1130
- [18] Altman G H, Diaz F, Jakuba C, Calabro T, Horan R L, Chen J, Lu H, Richmond J, Kaplan D L 2003 *Biomaterials* 24 401
- [19] Liu Y, Sun Q, Wang S, Long R, Fan J, Chen A, Wu W 2016 Sci. Adv. Mater. 8 1045
- [20]~ Li X, Qin J, Ma J 2015 $Regen.~Biomater.~{\bf 2}$ 97
- [21] Kim D H, Viventi J, Amsden J J, Xiao J, Vigeland L, Kim Y S, Blanco J A, Panilaitis B, Frechette E S, Contreras D, Kaplan D L, Omenetto F G, Huang Y, Hwang K C, Zakin M R, Litt B, Rogers J A 2010 Nat. Mater. 9 511
- [22] Hwang S W, Tao H, Kim D H, Cheng H, Song J K, Rill E, Brenckle M A, Panilaitis B, Sang M W, Kim Y S 2011 Science 337 1640
- [23] Hota M K, Bera M K, Kundu B, Kundu S C, Maiti C K 2012 Adv. Funct. Mater. 22 4493
- [24] Jung S, Kim J H, Kim J, Choi S, Lee J, Park I, Hyeon T, Kim D H 2014 Adv. Mater. 26 4825
- [25] Jeong J W, Yeo W H, Akhtar A, Norton J J S, Kwack Y J, Li S, Jung S Y, Su Y, Lee W, Xia J, Cheng H, Huang Y, Choi W S, Bretl T, Rogers J A 2013 Adv. Mater. 25 6839
- [26] He X, Zi Y, Yu H, Zhang S L, Wang J, Ding W, Zou H, Zhang W, Lu C, Wang Z L 2017 Nano Energy 39 328
- [27] Wang X, Liu Z, Zhang T 2017 *Small* 13 1602790
- [28] Cheng Y, Lu X, Chan K H, Wang R, Cao Z, Sun J, Ho G W 2017 Nano Energy 41 511
- [29] Dubal D P, Chodankar N R, Kim D H, Gomezromero P 2018 Chem. Soc. Rev. 47 2065
- [30] Mannoor M S, Tao H, Clayton J D, Sengupta A, Kaplan D L, Naik R R, Verma N, Omenetto F G, McAlpine M C 2012 Nat. Commun. 3 763
- [31] Liu Y, Qi N, Song T, Jia M, Xia Z, Yuan Z, Yuan W, Zhang K Q, Sun B 2014 ACS Appl. Mater. Interfaces 6 20670
- [32] Kim H J, Kim J H, Jun K W, Kim J H, Seung W C, Kwon O H, Park J Y, Kim S W, Oh I K 2016 Adv. Energy Mater. 6 1502329
- [33] Wang H, Du Y, Li Y, Zhu B, Wan R L, Li Y, Pan J, Tao W, Chen X 2015 Adv. Funct. Mater. 25 3825
- [34] Zhang M, Wang C, Wang Q, Jian M, Zhang Y 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 20894
- [35] Qi W, Jian M, Wang C, Zhang Y 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1605657
- [36] Chen G, Matsuhisa N, Liu Z, Qi D, Cai P, Jiang Y, Wan C, Cui Y, Leow W R, Liu Z 2018 Adv. Mater. 30 1800129
- [37] Hou C, Xu Z, Qiu W, Wu R, Wang Y, Xu Q, Liu X Y, Guo W 2019 Small 15 1805084
- [38] Wu R H, Ma L Y, Patil A, Hou C, Zhu S H, Fan X W, Lin H Z, Yu W D, Guo W X, Liu X Y 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 33336
- [39] Huang J, Xu Z, Qiu W, Chen F, Meng Z, Hou C, Guo W, Liu X Y 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1910547
- [40] Acharya C, Ghosh S K, Kundu S C 2009 Acta Biomater. 5 429
- [41] Zhou C Z, Confalonieri F, Jacquet M, Perasso R, Li Z G, Janin J 2010 Proteins 44 119
- [42] Willcox P J, Gido S P, Muller W, Kaplan D L 1996 Macromolecules 29 11
- [43] Vollrath F, Porter D 2009 Polymer 50 5623
- [44] Foo C W P, Bini E, Hensman J, Knight D P, Lewis R V,

Kaplan D L 2006 *Appl. Phys. A* 82 223

- [45] Jin H J, Kaplan D L 2003 Nature **424** 1057
- [46] Qiu W, Patil A, Hu F, Liu X Y 2019 Small 15 1903948
- [47] Zhang C, Zhang Y, Shao H, Hu X 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 3349
- [48] Liu Y, Tao L Q, Wang D Y, Zhang T Y, Yang Y, Ren T L 2017 Appl. Phys. Lett. 110 123508
- [49] Rockwood D N, Preda R C, Yücel T, Wang X, Lovett M L, Kaplan D L 2011 Nat. Protoc. 6 1612
- [50] Min T S, Xiao H, Hronik Tupaj M, Tien L W, Whalen M J, Omenetto F G, Kaplan D L 2014 Adv. Funct. Mater. 24 1938
- [51] Koh L D, Cheng Y, Teng C P, Khin Y W, Loh X J, Tee S Y, Low M, Ye E, Yu H D, Zhang Y W 2015 Prog. Polym. Sci. 46 86
- [52] Kim D H, Viventi J, Amsden J J, Xiao J, Vigeland L, Kim Y S, Blanco J A, Panilaitis B, Frechette E S, Contreras D 2016 *Nat. Mater.* 9 511
- [53] Muskovich M, Bettinger C J 2012 Adv. Healthc. Mater. 1 248
- [54] Pan C, Xie Q, Hu Z, Yang M, Zhu L 2015 Fibers Polym. 16 1781
- [55] Lv L, Han X, Zong L, Li M, You J, Wu X, Li C 2017 ACS Nano 11 8178
- [56] Huang X, Fan S, Altayp A I M, Zhang Y, Shao H, Hu X, Xie M, Xu Y 2014 J. Nanomater. 2014 7
- [57] Musameh M M, Dunn C J, Uddin M H, Sutherland T D, Rapson T D 2017 Biosens. Bioelectron. 103 26
- [58] Lan Y, Cheng H, Mao S, Haasch R, Liu Y, Xu X, Hwang S W, Jain H, Kang S K, Su Y 2014 Adv. Funct. Mater. 24 644
- [59] Hwang S W, Kim D H, Tao H, Kim T I, Kim S, Yu K J, Panilaitis B, Jeong J W, Song J K, Omenetto F G 2013 Adv. Funct. Mater. 23 4087
- [60] Hwang S W, Song J K, Xian H, Cheng H, Kang S K, Kim B H, Kim J H, Yu S, Huang Y, Rogers J A 2014 Adv. Mater. 26 3905
- [61] Guo Y, Zhang X S, Wang Y, Gong W, Zhang Q, Wang H, Brugger J 2018 Nano Energy 48 152
- [62] Yong J K, Abe Y, Yanagiura T, Park K C, Shimizu M, Iwazaki T, Nakagawa S, Endo M, Dresselhaus M S 2007 *Carbon* 45 2116
- [63] Sahu V, Grover S, Tulachan B, Sharma M, Srivastava G, Roy M, Saxena M, Sethy N, Bhargava K, Philip D 2015

Electrochim. Acta 160 244

- [64] Cho S Y, Yun Y S, Lee S, Jang D, Park K Y, Kim J K, Kim B H, Kang K, Kaplan D L, Jin H J 2015 Nat. Commun. 6 7145
- [65] Wang C, Li X, Gao E, Jian M, Xia K, Wang Q, Xu Z, Ren T, Zhang Y 2016 Adv. Mater. 28 6640
- [66] Farcau C, Sangeetha N M, Moreira H, Viallet B, Grisolia J, Ciuculescupradines D, Ressier L 2011 ACS Nano 5 7137
- [67] Yang N, Qi P, Ren J, Yu H, Liu S, Li J, Chen W, Kaplan D L, Ling S 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 23632
- [68] Gogurla N, Roy B, Park J Y, Kim S 2019 Nano Energy 62 674
- [69] Wu R, Ma L, Hou C, Meng Z, Guo W, Yu W, Yu R, Hu F, Liu X Y 2019 Small 15 1901558
- [70] Symeonidou E, Nordin A D, Hairston W D, Ferris D P 2018 Sensors 18 1073
- [71] Zeng S, Li R, Freire S G, Vmm G, Huang E Y, Smith A T, Hu C, Wrt T, Bian Z, Zheng G 2017 Adv. Mater. 29 1700828
- [72] Seo J W, Kim H, Kim K, Choi S Q, Lee H J 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1800802
- [73] Jo M, Min K, Roy B, Kim S, Lee S, Park J Y, Kim S 2018 ACS Nano 12 5637
- [74] Wang C, Xia K, Zhang M, Jian M, Zhang Y 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 39484
- [75] Wang Q, Ling S, Liang X, Wang H, Lu H, Zhang Y 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1808695
- [76] Erande M B, Pawar M S, Late D J 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 11548
- [77] Zhao J, Li N, Yu H, Wei Z, Liao M, Chen P, Wang S, Shi D, Sun Q, Zhang G 2017 Adv. Mater. 29 1702076
- [78] Borini S, White R, Wei D, Astley M, Haque S, Spigone E, Harris N, Kivioja J, Ryhanen T 2013 ACS Nano 7 11166
- [79] Katz A K, Glusker J P, Beebe S A, Bock C W 1996 J. Am. Chem. Soc. 118 5752
- [80] Ling S, Qin Z, Li C, Huang W, Kaplan D L, Buehler M J 2017 Nat. Commun. 8 1387
- [81] Luo Y, Pei Y C, Feng X M, Zhang H, Lu B H, Wang L 2020 Mater. Lett. 260 126945
- [82] Fan S, Zhang Y, Huang X, Geng L, Shao H, Hu X, Zhang Y 2019 Sci. China Ser. E: Technol. Sci. 62 903

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Recent advances in silk-based wearable sensors^{*}

Li Sheng-You¹⁾ Liu Jia-Rong¹⁾ Wen Hao¹⁾ Liu Xiang-Yang²⁾ Guo Wen-Xi^{1)†}

1) (Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, College of Physical Science and Technology,

Xiamen University, Xiamen 361005, China)

2) (Faculty of Science, National University of Singapore, Singapore 119077, Singapore)

(Received 31 May 2020; revised manuscript received 30 June 2020)

Abstract

In recent years, wearable electronics has received extensive attention, providing new opportunities for implementing health monitoring, human disease diagnosis and treatment, and intelligent robotics. Sensor is one of the key components of wearable electronics. Silk (Bombyx Mori) material shows unique features including high yield, excellent tensile strength (0.5-1.3 GPa) and toughness $((6-16) \times 10^4 \text{ J/kg})$, good biocompatibility, programmable/controllable biodegradability, novel dielectric properties, and various material formats. With the rapid development of biomaterials and related manufacturing technologies, advanced silk-based materials have been studied and applied to wearable sensors. Here, we firstly introduce the five-level structure of silk fibroin from bottom to top and characteristics of silk-based advanced materials, and then review the research progress of silk-based advanced materials in wearable sensors in recent years, including mechanical sensors, electrophysiological sensors, temperature sensors and humidity sensors. The working mechanism, structure and performance of different sensors, the role of silk proteins in them, and their applications in health monitoring are discussed and summarized. Finally, the challenges and future prospects of silk-based wearable sensors in practical applications are put forward.

Keywords: silk fiber, silk fibroin, wearable sensor, mesoscopic reconstruction

PACS: 87.85.jf, 81.40.–z, 81.40.Jj, 84.37.+q

DOI: 10.7498/aps.69.20200818

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51502253) and the Basic Research Program of Knowledge Innovation of Shenzhen, China (Grant No. JCYJ20180306173007696).

[†] Corresponding author. E-mail: wxguo@xmu.edu.cn

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展

谈溥川 赵超超 樊瑜波 李舟

Research progress of self-powered flexible biomedical sensors Tan Pu-Chuan Zhao Chao-Chao Fan Yu-Bo Li Zhou 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 178704 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201012 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201012 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator 物理学报. 2020, 69(17): 170701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200784

基于银纳米线电极-rGO敏感材料的柔性NO2气体传感器

Flexible nitrogen dioxide gas sensor based on reduced graphene oxide sensing material using silver nanowire electrode 物理学报. 2020, 69(5): 058101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191390

用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶皮肤电子器件

Stretchable self-powered epidermal electronics from piezoelectric rubber for tactile sensing 物理学报. 2020, 69(17): 178701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200664

自驱动的Janus微球在具有不同障碍物的表面上的运动行为研究 The dynamics of self-propelled Janus microspheres near obstacles with different geometries 物理学报. 2019, 68(13): 134702 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190711

光纤超声传感器及应用研究进展 Fiber-optic ultrasonic sensors and applications 物理学报. 2017, 66(7): 074205 https://doi.org/10.7498/aps.66.074205

收集振动能的摩擦纳米发电机设计与输出性能

Design and output performance of vibration energy harvesting triboelectric nanogenerator 物理学报. 2019, 68(19): 190201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190806

专题:柔性电子

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展*

谈溥川¹⁾²⁾³⁾ 赵超超³⁾⁴⁾ 樊瑜波^{1)2)†} 李舟^{3)‡}

1)(北京航空航天大学生物与医学工程学院,北京 100083)
 2)(北京航空航天大学生物医学工程高精尖创新中心,北京 100083)
 3)(中国科学院北京纳米能源与系统研究所,北京 100083)
 4)(佛山科学技术学院口腔医学院(医药工程学院),佛山 528000)

(2020年6月28日收到; 2020年7月29日收到修改稿)

柔性传感器是生物医学领域的研究热点,受到了广泛的关注.然而,柔性传感器需要外部电池供能,续航时间短,这成为了制约其发展的瓶颈.自驱动电子器件概念的提出,为解决续航问题提供了重要思路.本文梳理了自驱动柔性生物医学传感器的最新研究进展,从原理、材料、器件和生物医学应用等角度出发,概述了不同自驱动技术在人体生理信号传感方面的技术特点与研究现状,重点介绍了部分穿戴式和植入式自驱动柔性传感器在人体的呼吸、脉搏、温度监测和人工感觉器官中的代表性研究工作.最后,本文还对自驱动柔性生物医学传感器当前的挑战和未来的发展趋势进行了展望和总结.

关键词: 自驱动, 生物医学传感器, 纳米发电机, 柔性 **PACS**: 87.19.lt, 87.85.-d, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.69.20201012

1 引 言

在人体的各项生命活动中,各种器官和组织发 挥着重要的作用.人体器官和组织的功能状态体现 在不同的生理信号中,这些生理信号包含着大量医 学信息,可用于疾病诊断和健康监测,这对于疾病 的早期预防、治疗和康复起着至关重要的作用^[1-3]. 因此开发不同原理的生物医学传感器具有重要意 义,可极大推动生物医学领域的发展.目前临床及 市场上的生物医学传感器包括血压计、血氧仪、血 糖仪、心电图仪、脑电图仪、红外辐射温度计、胃 镜、肠镜、体内膀胱镜等,可以实现对人体生理信 号的监测,但是这其中的大部分仪器属于有源式设 备,质量体积大,不便于携带,其使用范围也仅仅 局限在专业的医疗机构中. 植入式和穿戴式医疗器件的出现使得生物医学传感器的使用范围不再局限于特定区域, 更有利于对患者健康状况实现长期实时监测, 提高患者的生活质量.

生物医学传感器的迅速发展对其能源供给问 题提出了迫切的需求,在早期的研究工作中,生物 医学传感器通常采用电池供能.然而,电池本身庞 大的体积和较大的质量增加了传感器的负载^[4],很 大程度上限制了微型化和便携化医疗设备的发展^[5]. 随着生物医学传感器的发展,其性能逐步提升,对 能源需求也越来越高,因此研发不需要外部能源供 给的生物医学传感器变得意义重大.

针对这一需求,科学家们开始尝试着通过各种 发电技术收集人体周围环境中各种形式的能源来 为生物医学传感器提供能量,这些发电技术包括太 阳能电池^[6,7]、电磁发电机^[8]、生物燃料电池^[9]和热

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0202703) 和国家自然科学基金 (批准号: 61875015) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yubofan@buaa.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: zli@binn.cas.cn

电发电机^[10]等.2006年,王中林院士等^[11]首次提 出了纳米发电机,它可以将周围无规则的机械能转 换为电能.纳米发电机可以收集低频的机械能,能 量转换率高,吸引了越来越多的科研工作者从事基 于纳米发电机的自驱动设备的研究^[11].根据工作 原理的不同,纳米发电机可分为压电纳米发电机、 摩擦纳米发电机两种类型.纳米发电机、电磁发电 机及各种复合式发电机的成功研制^[12],使得自驱 动生物医学传感器可以利用包括太阳能^[13,14]、热 能^[10,15,16]、机械能^[17]和生物能^[18]等各种不同形式 的能量,极大地拓宽了自驱动生物医学传感器的供 能方式^[19].

除了能量来源以外, 生物医学传感器的另一个 重要研究方向是材料的选择与改进. 生物医学传感 器的应用场景离不开人体, 这对其材料的选择提出 了很高的要求. 特别是需要在体内工作的植入式生 物医学传感器, 在其材料的选择上显得更加严苛^[20]. 一方面, 为了保证患者的健康, 生物医学传感器的 材料需要具有很高的生物安全性. 另一方面, 由于 生物医学传感器往往与人体的皮肤或组织直接接 触, 为避免对人体造成损伤, 材料本身需要具有一 定的柔性和拉伸性能.

本文首先讨论了各种柔性自驱动生物医学传 感器的工作原理和材料.接着,本文对大量柔性自 驱动生物医学传感器领域的工作进行了分类和筛 选,并从不同的研究方向中挑选了一些代表性的工 作.通过这些代表性的工作,读者可以系统地了解 具体研究方向的研究进展和挑战.最后,本文展望 并总结了柔性自驱动生物医学传感器领域当前存 在的问题、可能的解决方案和未来的发展方向.

2 自驱动柔性生物医学传感器的定义

自驱动柔性生物医学传感器指的是一类通过 收集人体或周围环境的能量^[21]和信息^[22],无需外 接电源就能满足自身电能需求,同时具有柔性和可 拉伸性的生物医学传感器,可应用于对人体各项生 理信息和生命活动的长期监测^[23].根据其工作环 境是在人体内或体外,可以分为植入式自驱动柔性 生物医学传感器^[24,25]和穿戴式自驱动柔性生物医 学传感器^[26,27].根据其设计思路的不同,又可以分 为主动式生物医学传感器和能源式生物医学传 感器. 现有的商用传感器常常需要外接电源才能工作,额外的电路不仅增加了系统的复杂性,同时也在一定程度上增加了器件的尺寸^[28].主动式生物 医学传感器无需外部电源便可以直接将人体的生 理信号(如力学信号、热信号等)转变为电信号,传 输给检测装置,从而大大降低了整个系统的复杂 性(图1(a)).常用的信号转换装置包括摩擦纳米发 电机、压电纳米发电机和热电发电机等.能量式生 物医学传感器则是通过各种发电技术与现有的传 感器技术相结合,收集人体和环境中的能量,为传 感器提供电能(图1(b)).此时,摩擦纳米发电机、 压电纳米发电机和热电发电机等不再扮演信号转 换装置的角色,而是作为能量收集装置为商用传感 器提供电能.

一种自驱动柔性生物医学传感器一般需要使 用多种材料,根据其功能的不同,可以将这些材料 分为三类. 第一类是能量转换材料, 负责将其他形 式的能量转化为电能.不同的工作原理的自驱动柔 性生物医学传感器需要使用不同的能量转换材料, 例如:具有压电效应和热释电效应的聚偏二氟乙 烯 (PVDF), 具有热电效应的碲化物及其合金, 以 及具有常用作摩擦层的聚四氟乙烯 (PTFE) 等^[29]. 第二类是电极材料. 由于自驱动柔性生物医学传感 器需要满足柔性和拉伸性的要求,传统的金属电极 已不再适用,需要在原来的基础上补充一些特殊的 加工或结构设计.此外,一些柔性电极如氧化铟锡 (ITO)和水凝胶也为自驱动柔性生物医学传感器 提供了更多电极上的选择. 第三类材料是结构材 料,其作用是隔离,封装和保护自驱动柔性生物医 学传感器的其他材料.常用的结构材料有硅胶、聚 二甲基硅氧烷 (PDMS)^[30] 等.

由于自驱动柔性生物医学传感器特殊的应用 场景和应用对象,在其材料的选择的问题上要求很 严格,需要考虑到材料的多项性能.自驱动柔性生 物医学传感器的监测对象是人体,往往需要与人的 皮肤或器官组织直接接触,硬质的刚性材料会带来 异物感和刺痛感,影响患者体验甚至危害患者的健 康和安全^[31].因此,自驱动生物医学传感器材料需 要保证一定的柔性.如果器件的部分结构不可避免 的要使用一些刚性材料,则可以考虑使用柔性材料 将刚性材料封装起来,以避免刚性材料与人体的直 接接触^[32].自驱动柔性生物医学传感器的工作环 境比较复杂,往往伴随着各种各样的体液,因此,



图 1 自驱动柔性生物医学传感器的设计思路 (a) 主动式生物医学传感器直接收集各种生理信号并转化为电信号; (b) 能源式 生物医学传感器收集能量再为商用传感器提供能量

Fig. 1. Design concept of self-powered flexible biomedical sensor: (a) Active biomedical sensors directly collect various physiological signals and convert them into electrical signals; (b) energy-type biomedical sensors collect energy and provide energy for commercial sensors.

其选用的材料需要具备一定的化学稳定性.同时, 由于自驱动柔性生物医学传感器需要对监测对象 进行长期的监测,工作时间较长,对于涉及机械运 动的自驱动柔性生物医学传感器来说,其运动循环 次数很多,对材料的机械稳定性提出了较高的要 求.此外,一些具有特殊应用的自驱动柔性生物医 学传感器也需要一些额外的性能,比如,应用于电 子皮肤的器件在材料选择时往往需要考虑材料的 透明性,而植入式自驱动柔性生物医学传感器的材 料则有更高的生物安全性要求.

3 自驱动柔性生物医学传感器的工作原理

自驱动柔性生物医学传感器的电能来源于人体周围其他形式的能量,包括机械能、热能、光能等.为了收集这些能量,基于不同原理的纳米发电机逐渐被科学家们研发出来.本文重点介绍适用于自驱动柔性生物医学传感器的4种发电机:压电纳米发电机、摩擦纳米发电机、热电发电机与热释电

发电机.除了这4种发电机以外,还有一些其他的 发电技术也被用于自驱动柔性生物医学传感器的 研发,比如光伏电池、生物燃料电池、电磁发电机等.

3.1 基于压电纳米发电机的自驱动柔性生物医学传感器的工作原理

压电效应很早就被科学家们所发现,近年来更 是被广泛应用在医疗电子设备领域^[33].压电效应 指压电材料在沿一定方向上受到外力而产生形变 时,内部出现极化并产生压电电势的现象.最典型 的压电材料是纤锌矿结构的 ZnO,其内部的 Zn²⁺和 O²⁻沿着 *c* 轴方向成正八面体结构层叠排 列(图 2(a)).当没有外力作用时,正电荷中心和负 电荷中心位于同一位置,当外力施加到四面体的任 何一个轴向方向时,晶体中的正负电荷中心发生位 置的偏移,从而形成偶极矩,力的方向与轴向方向 越接近,偏移越明显(图 2(b)).偶极矩的产生使得 晶体沿着轴向方向的两端产生电势差,该电势即为 压电电势(图 2(c)).此时,再将压电材料两端接入 负载或者处于短路状态,就能产生电流(图 2(d))^[34]. 基于这一原理, 王中林院士提出了压电纳米发电机. 早期的压电纳米发电机往往选用一些脆性的无机压电材料, 如 BaTiO₃和 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃等, 并不适用于自驱动生物医学传感器领域. 随着研究的 深入, 新的有机压电材料如 PVDF 被相继开发出来, 压电材料开始向柔性、薄膜化发展, 也使得压 电纳米发电机在自驱动柔性生物医学传感器这一 领域的应用迅速发展起来.

2010年, Li 等^[35] 设计了一种可植入体内的纳 米发电机, 可利用压电纳米发电机收集小鼠体内的 机械能, 该装置的电学输出有限, 其峰值电压低于 50 mV, 峰值电流低于 500 pA. 但是, 这项工作首 次证明了纳米发电机可以在体内为植入式医疗设 备提供能量, 为自驱动植入式生物医疗传感器的研 究奠定了基础.



图 2 压电纳米发电机的工作原理^[34] (a) ZnO 的晶体结 构模型; (b) ZnO 纳米线的压电势; (c) ZnO 纳米线压电势 有限元分析; (d) 压电纳米发电机的发电机制

Fig. 2. Working mechanism of piezoelectric nanogenerator^[34]:
(a) Crystal model of ZnO; (b) piezoelectric potential of ZnO nanowire; (c) finite element analysis of piezoelectric potential of ZnO nanowires; (d) mechanism of piezoelectric nanogenerator.

3.2 基于摩擦纳米发电机的自驱动柔性生物医学传感器的工作原理

王中林院士于 2016 年提出的摩擦纳米发电 机,是机械能收集的又一开创性工作.摩擦纳米发 电机的发电原理基于摩擦起电效应和静电感应效 应的耦合^[36].两种不同材料相互摩擦后,由于其对 电子的吸附能力的差异,一种材料会带上正电荷, 而另一种材料会带上负电荷,同时,两种材料的背侧电极上会产生感应电荷.当两种材料分离时,正 负电荷发生分离,这种正负电荷分离会相应的在材料的上下电极上产生电势差.随着两种材料的距离 发生变化,电势也会发生周期性的变化.同压电纳 米发电机类似,将两种材料的外侧通过外部电路或 负载连接起来,可以产生交变的感应电流.

摩擦纳米发电机选材广泛,原则上,可由任何 两种材料组装制备而成,这使得其在各个领域都有 广泛的应用前景^[37].另一方面,摩擦纳米发电机对 低频条件的机械能也具有良好的收集能力.由于人 体的各种运动一般属于低频运动,这使得摩擦纳米 发电机能够很契合的应用在生物机械能的收集上^[38]. 如图 3 所示,摩擦纳米发电机具有 4 种基本模式, 分别是接触分离式、滑动式、单电极模式和独立层 式.4 种摩擦纳米发电机具有各自不同的应用场景, 都在机械能收集上有广泛的应用.



图 3 摩擦纳米发电机的 4 种工作模式^[36] (a) 接触分离 式摩擦纳米发电机; (b) 滑动式摩擦纳米发电机; (c) 单电 极模式摩擦纳米发电机; (d) 独立层式摩擦纳米发电机 Fig. 3. Four working modes of triboelectric nanogenerator^[36]: (a) Vertical contact separation mode; (b) lateral sliding mode; (c) single-electrode mode; (d) freestanding triboelectric-layer mode.

2014年, Zheng 等^[39]设计了一种植入式摩擦 纳米发电机, 将器件植入大鼠的胸皮下方或膈肌与 肝脏之间, 通过收集大鼠呼吸产生的机械能, 为植 入式心脏起搏器供电. 这一设计首次证明了摩擦纳 米发电机在植入式医疗设备应用的可行性, 极大地 拓宽了植入式自驱动生物医学传感器的研究思路.

3.3 基于热能收集的自驱动柔性生物医学 传感器的工作原理

热能是自然界中另一种常见的能量形式,人体 作为一种热源,可以充当基于热电效应装置的能量 来源^[40]. 热电发电的原理基于塞贝克效应,即两种 不同的导体或半导体在温度梯度下,两种物质间产 生电势差的现象.如图 4 所示,热电偶由两种具有 不同塞贝克系数的金属 A 和 B 组成,材料两端的 温度差会导致两种材料在输出端之间形成电势差. 另外,将单个金属导体置于温度梯度下,内部载流 子从热端移至冷端,然后在冷端积聚,也可以产生 沿温度梯度方向的自旋电压^[41].常见的无机热电 材料通常刚性较大且易碎,不能满足当前生物医学 传感器对器件的柔性要求.针对这一问题,越来越 多的具有优良性能的二维热电材料被研发出来^[42].



图 4 热电发电机的发电原理^[41] Fig. 4. Working mechanism of thermoelectric generator based on spin Seebeck effect^[41].

热释电发电机也可以收集热能产生电能,但是 这种发电机的发电原理与热电发电机截然不同.热 电发电机通过温度梯度来收集热能,而热释电发电 机通过温度的变化来收集热能,这一现象往往出现 在一些铁电材料中^[43].铁电材料中的电偶极子的 摆动幅度会随环境温度的变化而变化,当环境温度 升高时,电偶极子的摆动幅度增大,电极的感生电 荷增加,从而产生电子的流动.无论是热电发电机 还是热释电发电机,其重要问题都是能源收集效率 的问题,特别是应用在自驱动生物医学传感器领域 时,皮肤热阻、材料热阻、热扩散等都是限制其能 源收集效率的潜在因素^[44,45].

4 自驱动柔性生物医学传感器的应用

4.1 自驱动柔性呼吸传感器

呼吸是人类的一个重要健康指标,呼吸运动与 人体的所有生命活动都有内在的联系,可实时反映 人的健康状况. 睡眠呼吸暂停低通气综合征是临床 中常见的严重呼吸系统疾病, 患病者具有较高的健 康风险. 目前, 睡眠监测是该疾病临床诊断的重要 标准. 因此, 对于睡眠医学来说, 开发一种能够长 时间连续监测自发性呼吸而又不影响睡眠质量的 呼吸监测设备至关重要. 此外, 一些研究表明, 人 体呼出的气体含有多种化学成分, 这些化学成分也 可用于检测人体的健康状况, 甚至可以诊断某些特 定疾病. 因此, 除了监测呼吸运动之外, 呼出空气 的检测和分析也很重要.

2017年, Liu 等^[28]提出了一种用于呼吸监测 的穿戴式自驱动传感器, 该传感器先在硅基板上静 电纺丝制备出 PVDF 薄膜, 再经过极化后制成. 通 过与弹性绑带集成, 这种柔性压电纳米发电机可以 将呼吸运动的机械能转换为电信号, 实时监控人的 呼吸状况 (图 5(a))^[27]. 2017年, Xue 等^[46]通过将 PVDF 薄膜与 N95型口罩集成在一起, 制造出了 一种可穿戴的热释电呼吸传感器. 人体呼气和吸气 时会发生温度波动, 此时这种穿戴式热释电呼吸传 感器可以通过 PVDF 薄膜的热释电效应产生的电 信号反映出穿戴者的呼吸状态. 在 50 MΩ 的外部 负载下, 该可穿戴热释电呼吸传感器的最大功率可 以达到 8.31 μW(图 5(b)).

除了对呼吸直接的监测以外,对呼出气体成分的监测也是非常有意义的. 2015 年, Wen 等^[47] 制造了一种基于摩擦纳米发电机的呼吸传感器,将摩擦纳米发电机作为呼出气体酒精检测系统的电源 (图 5(c)). 该装置通过一个转盘式摩擦纳米发电机 来收集呼出气体的机械能,同时,基于 Co₃O₄ 的气体传感器的电阻会随环境酒精浓度变化而变化. 该基于摩擦纳米发电机的气体传感系统可以检测到 10 ppm (1 ppm = 0.001‰)的低浓度酒精,当喝酒的人向仪器呼气时,其产生的电压会触发警报系统并发出警告信号.

4.2 自驱动柔性脉搏传感器

心脏是保证人体中各种其他器官、系统和整个 身体正常运转的重要器官,其主要功能是为血液流 向身体各部分提供动力.脉搏信号是监测心脏状态 的重要标志^[48].许多临床疾病,尤其是心血管疾病, 会使患者的脉搏发生异常搏动.脉搏监测可及时发 现异常的心脏活动,是预防突发性心血管疾病的第 一道防线,有助于相关心血管疾病的诊断和治疗.



图 5 自驱动柔性呼吸传感器 (a) 基于柔性压电纳米发电机的穿戴式自驱动呼吸传感器^[27]; (b) 与 N95 口罩集成的热释电可穿 戴呼吸传感器^[46]; (c) 基于摩擦纳米发电机的主动式酒精呼吸分析仪^[47]

Fig. 5. Self-powered flexible respiratory sensor: (a) Wearable self-powered active sensor for respiration monitoring based on a flexible piezoelectric nanogenerator^[27]; (b) wearable respiration sensor based on a pyroelectric nanogenerator integrated with an N95 respirator tor^[46]; (c) blow-driven triboelectric nanogenerator as an active alcohol breath analyzer^[47].

脉搏的长期连续监测对于心血管疾病患者更为重 要,然而,在当前临床中使用的心电图仪相对比较 笨重,不便于随身携带和使用.为了实现长期连续 的脉搏监测并确保监测结果的精度和准确性,许多 研究团队已经开发出具有高灵敏度和便携性的自 驱动脉搏传感器,这对促进移动医疗设备和远程医 疗的发展具有重要意义.

将设备植入到心包外直接对心脏搏动进行监 测,是最直接的脉搏监测方式. 2016年, Ma 等^[49] 提出了一种基于柔性摩擦纳米发电机的主动式脉 搏传感器,该装置可以将心脏运动产生的力学信号 直接转换为电信号(图 6(a)),用于脉搏信号的连续 监测. 2017年 Ouyang 等^[50] 基于摩擦电效应开发 了一种柔性的自驱动超灵敏脉搏传感器 (图 6(b)). 当该器件用于人体脉搏检测时,其输出可以达到 1.52 V, 响应时间为 50 µs, 峰值信噪比高达 45 dB. 其收集的脉搏信号与常规脉搏信号的二阶导数一 致, 对某些特定心血管疾病 (如心律不齐和心房纤 颤等)的诊断具有指导性意义. 2018年, Park 等^[51] 设计了一种自驱动超柔性生物传感器,该传感器能 够实时准确地监测心率 (图 6(c)). 这种传感器是通 过在超薄聚对二甲苯基板 (厚度为1 µm) 上将有 机光伏电池与有机电化学晶体管集成在一起而制 成的.其内置的有机光伏电池可以在室内光照条件 下正常工作, 驱动其内置的传感器以大约1V的低 电压条件运行. 当该传感器连接到手指, 同时, 凝 胶电极连接到人的胸部时,其有机电化学晶体管可 以获取清晰稳定的心率信号.

4.3 自驱动柔性体温传感器

体温则是另一项重要的生命体征. 健康人的体 温相对恒定,当人体偏离正常体温时,人体的正常 新陈代谢将受到影响,并导致细胞、组织和器官的 功能紊乱.因此,体温监测对人体健康评估具有重 要意义.发热是一些流行病的常见病理性表现,对 体温的监测是遏制这些流行病传播的重要手段.近 年来的一些研究表明,对于温度诊断而言,连续的 体温监测比单独测量具有更高的医学价值,而连续 的人体温度监测离不开可穿戴设备和自驱动技术 的支持.因此,开发一种可以全天连续监测体温的 自驱动可穿戴设备具有很重要的医学意义.

2012年, Yang 等^[52]提出了一种基于热释电 纳米发电机的自驱动温度传感器,由单根钛酸锆钛 酸铅纳米线制成 (图 7(a)).这种纳米线的输出电压 与温度变化率呈正相关关系,室温条件下,最小温 度检测极限为 0.4 K,可用于检测人的指尖温度. 2015年, Zhang 等^[53]报道了一种柔性自驱动的温 度-压力双参数传感器,该传感器由有机热电材料 和微结构支撑框架制成.基于热电效应和压电效应 的耦合作用,自驱动双参数传感器可同时区分 0.1 K 的温度变化和 28.9 kPa⁻¹的压力变化.结合喷墨印 刷技术, Zhang 等^[53]制备了高度集成的可穿戴温 度传感器阵列 (图 7(b)).2015年, Wang 等^[6]设计 了一种复合式纳米发电机,将两个摩擦纳米发电机 和两个电磁发电机巧妙地集成在一个小的丙烯酸 盒中 (图 7(c)).通过收集呼吸气流的机械能,该复



图 6 自驱动柔性脉搏传感器 (a)用于实时生物医学监测的自驱动多功能植入式传感器^[49]; (b)基于摩擦电效应的柔性自驱动 超灵敏脉搏传感器^[50]; (c)基于有机光伏电池的自驱动超柔性生物传感器^[51]

Fig. 6. Self-powered flexible pulse sensor: (a) Self-powered, one-stop, and multifunctional implantable triboelectric active sensor for real-time biomedical monitoring^[49]; (b) flexible self-powered ultrasensitive pulse sensor based on triboelectric effect^[50]; (c) self-powered ultra-flexible biosensor based on nanograting-patterned organic photovoltaics^[51].

合式纳米发电机可以持续驱动 4 个商用温度传感器. 当气流速度为约 18 m/s 时,该复合纳米发电机的摩擦纳米发电机部分在 3 MΩ 的负载电阻最大输出功率为 3.5 mW,电磁发电机部分在 2 kΩ 的负载电阻下可产生 1.8 mW 的最大输出功率. 在两种发电机的共同工作下,无线温度传感器被成功驱动.

4.4 自驱动柔性人工感觉器官

人体通过各种感觉器官感知周边环境,应对环境的各种变化.部分残障人士由于器官受损,可能存在一些感知障碍,给他们的正常生活带来了许多困扰^[64,55].自驱动柔性人工感觉器官可以为他们的生活带来极大的帮助.现阶段,研究者已经在自驱动柔性听觉传感器、自驱动柔性触觉传感器^[56]和自驱动柔性嗅觉传感器等方向上有了一定的突破^[57].此类人工感觉器官的进步,一方面可以促进生物医

疗领域的发展,另一方面也会给机器人领域带来很大的推动^[58].

2018年, Guo 等^[59]设计了一种人工耳,这种 人工耳将声学信息转换为力学信息,再根据摩擦纳 米发电机的原理将力学信息转换为电学信息进行 识别.摩擦纳米发电机对力学信息的识别具有宽频 的特性,基本能覆盖人日常交流的声音频率(图 8(a)). 2018年, Wang 等^[60]研发制备了一种基于摩擦纳 米发电机的透明可拉伸触觉传感器.器件中的聚乙 烯醇通过静电纺丝制成,结合湿法刻蚀等工艺,制 成了 8 × 8 的阵列.该器件兼具高透明度、高压力 敏感性、可拉伸性及多点触控操作等特性,能够同 时实现生物机械能收集、触觉感知等功能,为制备 可拉伸透明的触觉传感器提供了一个全新的思路 (图 8(b)). 2019年, Zhong 等^[61]构建了一套可以替 代人嗅觉的电-脑-行为闭环系统.基于纳米发电机 与生物体嗅觉神经反馈的原理,这套系统可以使小 鼠对危险气体进行识别并做出反馈,避开危险区 域 (图 8(c)). 随着微电子技术的不断成熟,此类人 工耳蜗,电子皮肤^[62]和人工嗅觉闭环等工作器件的分辨率将越来越精细,可望满足未来工业和市场的要求.



图 7 自驱动柔性体温传感器 (a) 基于热释电发电机的自驱动温度传感器^[52]; (b) 由热电材料制成的自驱动温度-压力双参数传感器^[53]; (c) 基于复合发电机的温度传感器系统^[8]

Fig. 7. Self-powered flexible temperature sensor. (a) Self-powered temperature sensor based on a PyNG^[52]; (b) self-powered temperature-pressure dual-parameter sensor fabricated by organic thermoelectric materials^[53]; (c) wireless temperature sensor system based on hybridized nanogenerator^[8].



图 8 自驱动柔性人工感觉器官 (a)用于机器人和助听器的自驱动听觉传感器^[39]; (b)用于可穿戴电子设备的自驱动触觉传感器^[60]; (c)用于智能嗅觉替换的摩擦电-脑-行为闭环^[01]

Fig. 8. Self-powered flexible artificial sense organ: (a) Self-powered triboelectric auditory sensor for social robotics and hearing $aids^{[59]}$; (b) self-powered triboelectric tactile sensor with metallized nanofibers for wearable electronics^[60]; (c) an artificial triboelectric triboelectric tactile sensor substitution^[61].

5 展 望

上述的各种自驱动生物医学传感器,往往关注 单一种类生理信号的采集,然而,生理信号的种类 多种多样,医疗诊断往往需要综合参考多种生理信 号.单一功能的自驱动柔性生物医学传感器已经不 能满足诊断的需求,多种功能的集成将成为一种发 展趋势.2020年,Chen等^[63]设计的多功能传感系 统可以同时实现对手臂肌肉的温度和应力的监测 (图 9(a)).同时,多功能的传感系统也提升了设计 难度,对能耗提出了更高的要求.

在自驱动生物医学传感器研究的早期阶段中, 考虑到信号传输的稳定性,自驱动生物医学传感器 的信号传输方式通常采用有线传输.随着无线信号 传输技术的发展与成熟,无线信号传输成为自驱动 柔性生物传感器的一个重要研究内容^[64].对于穿 戴式自驱动柔性生物医学传感器,无线信号传输可 以节省线路,简化整个系统的复杂性.对于植入式 自驱动柔性生物医学传感器,要将体内收集到的信 号透皮传输到体外,同时尽量减少对生物体的损 伤,无线信号传输就显得至关重要.2019年,Niu 等^[65]设计的传感器网络,引入了一种非常规的射 频技术,可以实现对人体脉搏、呼吸和身体运动的 连续实时监测(图 9(b)).

自驱动生物医学传感器是一种实现人机交互 的工具,因此,在自驱动生物医学传感器的研制中, 构建良好的人机界面非常重要.特别的,因为这些 设备应用于生物医疗领域,又对它们提出了无毒无 害和柔性的新要求. Rogers 课题组^[66]长期专注于 柔性电子器件的研究,2019年,他们研发了一种无 线、无需电池的触觉信息界面,这种界面可以轻柔 地附着在皮肤上,并通过可编程的局部机械振动来 实现触觉信息的远程传输 (图 9(c)).



图 9 自驱动柔性生物传感器的重要研究方向 (a) 多功能的传感系统^[63]; (b) 无线信号传输^[65]; (c) 柔性人机界面^[66] Fig. 9. Core research directions of self-powered flexible biomedical sensor: (a) Multifunctional sensing system^[63]; (b) wireless signal transmission^[65]; (c) flexible man-machine interface^[66].

6 总 结

近年来,关于自驱动柔性生物医学传感器的研究发展迅猛,研究者针对自驱动柔性生物医学传感器开展了各方面的研究,其研究方向主要体现在性能的提升,应用场景的拓展,与新技术的结合,以及新结构、新原理的研发等方面.同时,研究者们也致力于通过各种努力弥补现有自驱动柔性生物医学传感器的各种不足,其努力方面包括以下几个方面.

首先是自驱动柔性生物医学传感器的器件小型化.当前,随着半导体技术的发展与成熟,电子 元器件的尺寸已经足够小且精细,然而,当前的自 驱动柔性生物医学传感器仍然处于实验室研发阶 段,大部分器件依赖手工制作,这对器件的高精度 和微型化的要求提出了挑战.研究者们借鉴工业生 产中的各项优秀技术,比如柔性电路板制作和 3D打印技术,使得自驱动柔性生物医学传感器的 精度和微型化得到了很大的提升.第二个问题是自 驱动柔性生物医学传感器的循环稳定性:一方面, 器件的机械稳定性有待接受复杂环境的考验;另一 方面,能量收集能力、储能能力、能量转换能力等 方面的提升,可以提升自驱动柔性生物医学传感器 的有效工作时间.现有的能量收集技术在理论上是 足够的,但是在实际应用过程中,由于多种因素引 起的衰减,效果并不理想.研究者们利用多层化、 阵列化和复合发电机的方案来提高自驱动柔性生 物医学传感器发电效率.此外,全柔性也是自驱动 柔性生物医学传感器需要解决的问题之一.现有的 封装材料和发电材料都可以满足柔性的要求,但 是,现有的柔性电路技术仍与实际使用的要求相差 甚远.为了实现真正有效的柔性电路,研究人员提 出了各种思路,如功能性水凝胶、导电聚合物、电 子织物^[67]和离子导体^[68]等.

自驱动柔性生物医学传感器具有广阔的应用 前景,因而受到了广泛的关注和研究.但是,缺乏 柔性电路和更高效的发电技术的瓶颈限制了自驱 动柔性生物医学传感器的发展.未来新技术和新材 料的发现,将会继续推动自驱动柔性生物医学传感 器取得长足的进步和发展.

参考文献

- [1] Zhao L M, Li H, Meng J P, Li Z 2020 Infomat. 2 212
- [2]Lou Z, Li L, Wang L L, Shen G Z 2017Small13 1791
- [3] Liu Z, Li H, Shi B J, Fan Y B, Wang Z L, Li Z 2019 Adv. Funct. Mater. 29 8820
- [4] Hong Y, Cheng X L, Liu G J, Hong D S, He S S, Wang B J, Sun X M, Peng H S 2019 Chin. J. Polym. Sci. 37 737
- [5] Shi B J, Liu Z, Zheng Q, Meng J P, Ouyang H, Zou Y, Jiang D J, Qu X C, Yu M, Zhao L M, Fan Y B, Wang Z L, Li Z 2019 ACS Nano 13 6017
- [6] Xu J, Ku Z L, Zhang Y Q, Chao D L, Fan H J 2016 Adv. Mater. Technol-Us 1 74
- Jinno H, Fukuda K, Xu X M, Park S, Suzuki Y, Koizumi M, Yokota T, Osaka I, Takimiya K, Someya T 2017 Nat Energy 2 780
- [8] Wang X, Wang S, Yang Y, Wang Z L 2015 ACS Nano 9 4553
- [9] Bandodkar A J, Wang J 2016 Electroanalysis 28 1188
- [10] Leonov V, Van Hoof C, Vullers R J M 2009 Sixth International Workshop on Wearable and Implantable Body Sensor Networks, Berkeley, CA, USA, June 3–5, 2009 195
- [11] Cha S, Kim S M, Kim H, Ku J, Sohn J I, Park Y J, Song B G, Jung M H, Lee E K, Choi B L, Park J J, Wang Z L, Kim J M, Kim K 2011 Nano Lett. 11 5142
- [12] Tan P C, Zheng Q, Zou Y, Shi B J, Jiang D J, Qu X C, Ouyang H, Zhao C C, Cao Y, Fan Y B, Wang Z L, Li Z 2019 Adv. Energy Mater. 9 1875
- [13] Zhang Z T, Li X Y, Guan G Z, Pan S W, Zhu Z J, Ren D Y, Peng H S 2014 Angew. Chem. Int. Edit. 53 11571
- [14] Chai Z S, Zhang N N, Sun P, Huang Y, Zhao C X, Fang H J, Fan X, Mai W J 2016 ACS Nano 10 9201
- [15] Chen X Q, Dai W, Wu T, Luo W, Yang J P, Jiang W, Wang

L J 2018 Coatings 8 244

- [16] Du Y, Cai K F, Chen S, Wang H X, Shen S Z, Donelson R, Lin T 2015 Sci. Rep-Uk 5 6411
- [17] Zou Y, Tan P C, Shi B J, Ouyang H, Jiang D J, Liu Z, Li H, Yu M, Wang C, Qu X C, Zhao L M, Fan Y B, Wang Z L, Li Z 2019 Nat. Commun. 10 2695
- [18] Gao L B, Song J, Surjadi J U, Cao K, Han Y, Sun D, Tao X M, Lu Y 2018 ACS Appl. Mater. Inter. 10 28597
- [19] Chen Y, Zhang Y, Yuan F F, Ding F, Schmidt O G 2017 Adv. Electron. Mater. 3 540
- [20] Zhao C C, Feng H Q, Zhang L J, Li Z, Zou Y, Tan P C, Ouyang H, Jiang D J, Yu M, Wang C, Li H, Xu L L, Wei W, Li Z 2019 Adv. Funct. Mater. 29 8640
- [21] Chen B D, Tang W, Jiang T, Zhu L P, Chen X Y, He C, Xu L, Guo H Y, Lin P, Li D, Shao J J, Wang Z L 2018 Nano Energy 45 380
- [22] Lin Z M, Wu Z Y, Zhang B B, Wang Y C, Guo H Y, Liu G L, Chen C Y, Chen Y L, Yang J, Wang Z L 2019 Adv. Mater. Technol-Us 4 360
- [23] Qu W M, Plotner M, Fischer W J 2001 J. Micromech. Microeng. 11 146
- [24] Jiang D, Shi B, Ouyang H, Fan Y, Wang Z L, Li Z 2020 ACS Nano 14 6436
- [25] Sun J, Yang A, Zhao C, Liu F, Li Z 2019 Sci. Bull. 64 1336
- [26] Shen D Z, Xiao M, Zou G S, Liu L, Duley W W, Zhou Y N 2018 Adv. Mater. **30** 5925
- [27] Wu W W, Haick H 2018 Adv. Mater. 30 5024
- [28] Liu Z, Zhang S, Jin Y M, Ouyang H, Zou Y, Wang X X, Xie L X, Li Z 2017 Semicond. Sci. Tech. 32 64004
- [29] Li Z, Zheng Q, Wang Z L, Li Z 2020 Research 25
- [30] Ji D, Shi Z, Liu Z, Low S S, Zhu J, Zhang T, Chen Z, Yu X, Lu Y, Lu D, Liu Q 2020 Smart Materials in Medicine 1 1
- [31] Lou Z, Wang L L, Shen G Z 2018 Adv. Mater. Technol-Us 3 444
- [32] Zheng Q, Jin Y M, Liu Z, Ouyang H, Li H, Shi B J, Jiang W, Zhang H, Li Z, Wang Z L 2016 ACS Appl. Mater. Inter. 8 26697
- [33] Yu X, Fu Y P, Cai X, Kafafy H, Wu H W, Peng M, Hou S C, Lv Z B, Ye S Y, Zou D C 2013 Nano Energy 2 1242
- [34] Zhang Y, Liu Y, Wang Z L 2011 Adv. Mater. 23 3004
- [35] Li Z, Zhu G, Yang R S, Wang A C, Wang Z L 2010 Adv. Mater. 22 2534
- [36]~ Fan F R, Tang W, Wang Z L 2016 $Adv.\ Mater.$ 28 4283
- [37] Nguyen V, Zhu R, Yang R S 2015 Nano Energy 14 49
- [38] Kwak S S, Kim H, Seung W, Kim J, Hinchet R, Kim S W 2017 ACS Nano 11 10733
- [39] Zheng Q, Shi B J, Fan F R, Wang X X, Yan L, Yuan W W, Wang S H, Liu H, Li Z, Wang Z L 2014 Adv. Mater. 26 5851
- [40] Zhang D, Zhang K W, Wang Y M, Wang Y H, Yang Y 2019 Nano Energy 56 25
- [41] Uchida K, Takahashi S, Harii K, Ieda J, Koshibae W, Ando K, Maekawa S, Saitoh E 2008 Nature 455 778
- [42] We J H, Kim S J, Cho B J 2014 Energy 73 506
- [43] Whatmore R W 1986 Rep. Prog. Phys. 49 1335
- [44] Feng R, Tang F, Zhang N, Wang X H 2019 ACS Appl. Mater. Inter. 11 38616
- [45] Zhang D, Song Y D, Ping L, Xu S W, Yang D, Wang Y H, Yang Y 2019 Nano Res. 12 2982
- [46] Xue H, Yang Q, Wang D, Luo W, Wang W, Lin M, Liang D, Luo Q 2017 Nano Energy 38 147
- [47] Wen Z, Chen J, Yeh M H, Guo H, Li Z, Fan X, Zhang T, Zhu L, Wang Z L 2015 Nano Energy 16 38
- [48] Lin Z M, Chen J, Li X S, Zhou Z H, Meng K Y, Wei W,

Yang J, Wang Z L 2017 ACS Nano 11 8830

- [49] Ma Y, Zheng Q, Liu Y, Shi B J, Xue X, Ji W P, Liu Z, Jin Y M, Zou Y, Zhao A, Zhang W, Wang X X, Jiang W, Xun Z Y, Wang Z L, Li Z, Zhang H 2016 Nano Lett. 16 6042
- [50] Ouyang H, Tian J J, Sun G L, Zou Y, Liu Z, Li H, Zhao L M, Shi B J, Fan Y B, Fan Y F, Wang Z L, Li Z 2017 Adv. Mater. 29 3456
- [51] Park S, Heo S W, Lee W, Inoue D, Jiang Z, Yu K, Jinno H, Hashizume D, Sekino Masaki, Yokota T, Fukuda K, Tajima K, Someya T 2018 *Nature* 561 516
- [52] Yang Y, Zhou Y S, Wu J M, Wang Z L 2012 ACS Nano 6 8456
- [53] Zhang F, Zang Y, Huang D, Di C A, Zhu D 2015 Nat. Commun. 6 8356
- [54] Yang Y, Zhang H L, Lin Z H, Zhou Y S, Jing Q S, Su Y J, Yang J, Chen J, Hu C G, Wang Z L 2013 ACS Nano 7 9213
- [55] Pu X J, Guo H Y, Tang Q, Chen J, Feng L, Liu G L, Wang X, Xi Y, Hu C G, Wang Z L 2018 Nano Energy 54 453
- [56] Chen H T, Song Y, Cheng X L, Zhang H X 2019 Nano Energy 56 252
- [57] Han W, He H, Zhang L, Dong C, Zeng H, Dai Y, Xing L, Zhang Y, Xue X 2017 ACS Appl. Mater. Inter. 9 29526
- [58] Chen T, Shi Q F, Zhu M L, He T Y Y, Sun L N, Yang L, Lee C 2018 ACS Nano 12 11561
- [59] Guo H Y, Pu X J, Chen J, Meng Y, Yeh M H, Liu G L, Tang Q, Chen B D, Liu D, Qi S, Wu C S, Hu C G, Wang J, Wang

Z L 2018 Sci. Robot. 3 2516

- [60] Wang X D, Zhang Y F, Zhang X J, Huo Z H, Li X Y, Que M L, Peng Z C, Wang H, Pan C F 2018 Adv. Mater. 30 6738
- [61] Zhong T Y, Zhang M Y, Fu Y M, Han Y C, Guan H Y, He H X, Zhao T M, Xing L L, Xue X Y, Zhang Y, Zhan Y 2019 Nano Energy 63 103884
- [62] Jiang X Z, Sun Y J, Fan Z Y, Zhang T Y 2016 ACS Nano 10 7696
- [63] Chen J X, Wen H J, Zhang G L, Lei F, Feng Q, Liu Y, Cao X D, Dong H 2020 ACS Appl. Mater. Inter. 12 67565
- [64] Meng K, Zhao S, Zhou Y, Wu Y, Zhang S, He Q, Wang X, Zhou Z, Fan W, Tan X, Yang J, Chen J 2020 Matter 2 896
- [65] Niu S M, Matsuhisa N, Beker L, Li J X, Wang S H, Wang J C, Jiang Y W, Yan X Z, Yun Y, Burnett W, Poon A S Y, Tok J B, Chen X D, Bao Z N 2019 Nat. Electron. 2 361
- [66] Yu X G, Xie Z Q, Yu Y, Lee J, Vazquez-Guardado A, Luan H W, Ruban J, Ning X, Akhtar A, Li D F, Ji B W, Liu Y M, Sun R J, Cao J Y, Huo Q Z, Zhong Y S, Lee C, Kim S, Gutruf P, Zhang C X, Xue Y G, Guo Q L, Chempakasseril A, Tian P L, Lu W, Jeong J, Yu Y, Cornman J, Tan C, Kim B, Lee K, Feng X, Huang Y G, Rogers J 2019 Nature 476 575
- [67] Dhanabalan S C, Dhanabalan B, Chen X, Ponraj J S, Zhang H 2019 Nanoscale 11 3046
- [68] Cao Y, Morrissey T G, Acome E, Allec S I, Wong B M, Keplinger C, Wang C 2018 Adv. Mater. 29 5099

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Research progress of self-powered flexible biomedical sensors^{*}

Tan Pu-Chuan¹⁾²⁾³⁾ Zhao Chao-Chao³⁾⁴⁾ Fan Yu-Bo^{1)2)†} Li Zhou^{3)‡}

1) (School of Biological Science and Medical Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

2) (Beijing Advanced Innovation Center for Biomedical Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

3) (Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

4) (Department of Biomedical Engineering, School of Medical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China)

(Received 28 June 2020; revised manuscript received 29 July 2020)

Abstract

In recent years, flexible biomedical sensors have received extensive attention and achieved great development. However, the battery life of flexible biomedical sensors is limited, which has become a bottleneck restricting the development of flexible biomedical sensors. The concept of self-powered flexible biomedical sensor provides an important idea for solving battery life problem. This review summarizes the research progress of self-powered flexible biomedical sensors over the years. Besides, this review discusses several self-powered flexible biomedical sensors based on different power generation technologies and different materials, as well as their respective advantages and scope of application. Further, some representative research works are selected and discussed in detail. Self-powered flexible biomedical sensors can be divided into wearable self-powered flexible biomedical sensors and implantable self-powered flexible biomedical sensors according to their working positions, which can be used to collect important physiological indicators such as human respiration, pulse, temperature, etc. Finally, this paper also predicts and evaluates the future research direction of self-powered flexible biomedical sensors.

Keywords: self-powered, biomedical sensor, nanogenerator, flexible

PACS: 87.19.lt, 87.85.-d, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.69.20201012

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFA0202703) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61875015).

[†] Corresponding author. E-mail: yubofan@buaa.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zli@binn.cas.cn

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

可拉伸超级电容器的研究进展:电极、电解质和器件

邵光伟 郭珊珊 于瑞 陈南梁 叶美丹 刘向阳

Stretchable supercapacitors: Electrodes, electrolytes, and devices Shao Guang-Wei Guo Shan-Shan Yu Rui Chen Nan-Liang Ye Mei-Dan Liu Xiang-Yang 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 178801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200881 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200881 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于镍泡沫支撑的Co3O4纳米多孔结构的高性能超级电容器电极

Co3O4 mesoporous nanostructure supported by Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes 物理学报. 2017, 66(12): 128201 https://doi.org/10.7498/aps.66.128201

基于中性水凝胶/取向碳纳米管阵列高电压柔性固态超级电容器 High-voltage flexible solid state supercapacitor based on neutral hydrogel/carbon nanotube arrays 物理学报. 2019, 68(10): 108201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182288

柔性纤维状超级电容器的研究进展 Recent advances in flexible fiber-shaped supercapacitors

物理学报. 2020, 69(17): 178201 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200159

基于对苯二酚/碳纳米管阵列氧化还原增强固态超级电容器的研究

Redox-enhanced solid-state supercapacitor based on hydroquinone-containing gel electrolyte/ carbon nanotube arrays 物理学报. 2020, 69(12): 126101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200204

基于收缩高密度碳纳米管阵列的柔性固态超级电容器

Flexible solid-state supercapacitors based on shrunk high-density aligned carbon nanotube arrays 物理学报. 2018, 67(2): 028201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20171855

多孔碳纳米球的制备及其电化学性能

Preparation and electrochemical performance of porous carbon nanosphere 物理学报. 2017, 66(4): 048101 https://doi.org/10.7498/aps.66.048101

专题:柔性电子

可拉伸超级电容器的研究进展: 电极、电解质和器件^{*}

邵光伟1)2) 郭珊珊1) 于瑞2)† 陈南梁1)‡ 叶美丹2)†† 刘向阳3)‡‡

(东华大学纺织学院,上海市高性能纤维复合材料省部共建协同创新中心,产业用纺织品教育部工程研究中心,上海 201620)
 2)(厦门大学物理科学与技术学院,生物仿生及软物质研究院,厦门 361005)

3) (新加坡国立大学理学院, 新加坡 119077)

(2020年6月10日收到; 2020年7月10日收到修改稿)

可拉伸超级电容器因在可穿戴电子和健康监测等领域的潜在应用而受到人们的广泛关注,它不但具备 普通超级电容器功率密度高、循环寿命长、安全、成本低等优点,而且良好的柔软性和可拉伸性使其能够很 好地与可穿戴系统进行集成.本文对已有文献中可拉伸电极/器件的制备方法进行归类、分析,详细总结了可 拉伸电极/器件的三种制备方法,即弹性聚合物基底、可拉伸结构设计以及弹性聚合物和可拉伸结构结合;另 外,还介绍了多功能可拉伸超级电容器和高弹性凝胶电解质的研究进展;最后,分析总结了可拉伸超级电容 器未来发展中仍需面临的一些挑战.期望能够激发更多的研究创造以推动可拉伸超级电容器的实际应用.

关键词:超级电容器,可拉伸,电极,电解质 PACS: 88.80.fh, 82.45.Fk, 82.35.Rs, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.69.20200881

1 引 言

随着 5G 时代的到来, 万物互联成为可能. 基 于纺织材料开发的、能够感知和响应来自机械、 热、化学、电子等方面环境刺激的智能可穿戴纺织 品正处在蓬勃发展期^[1-4]. 这种以纺织品为载体的 可穿戴电子技术赋予了普通纺织品传感、诊疗、导 航、通信和创新时尚等新的功能^[6]. 所有这些新功 能都需要稳定持续的能源为其提供支持. 为了保证 整个可穿戴电子系统的可持续运行, 相应的电源设 备必须在弯曲、扭曲、拉伸等各种变形条件下, 输 出稳定持久的电能, 这就要求能源器件具有相当的 柔软性和可拉伸性. 然而, 现成的电池和超级电容 器通常具有体积大、机械强度高、能量密度低等缺 陷, 无法满足可穿戴电子系统的需求^[6,7].

一种可拉伸的固态超级电容器可以完美地解 决这一问题.可拉伸超级电容器不但具备普通超级 电容器功率密度高、循环寿命长、安全、成本低等 优点,而且良好的柔软性和可拉伸性使其能够很好 地与可穿戴系统进行集成^[7–9].可拉伸超级电容器 就是在保证器件的功能特性 (质量/体积能量密 度、质量/体积功率密度、循环寿命、稳定性)与工 业规模化生产适宜度的前提下,改善与应用情景 (柔性、拉伸、弯折等)相适应的力学性能.一般来 说可以通过材料的选择和结构的设计使器件具有

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 中央高校基本科研业务费专项资金——东华大学研究生创新基金 (批准号: CUSF-DH-D-2019046) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yurui@xmu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: nlch@dhu.edu.cn

計通信作者. E-mail: mdye@xmu.edu.cn

tt 通信作者. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg

一定程度的可拉伸性.到目前为止,科学家们主要 从以下三个方面进行研究.

1) 可拉伸电极的设计和制备. 可拉伸电极的 实现是制备可拉伸超级电容器的第一需要. 一般来 说可以通过材料选择和结构设计或者将两者合二 为一使器件具有一定程度的可拉伸性.

2) 高弹性凝胶电解质的制备. 普通凝胶电解 质可拉伸性差、恢复性差, 高弹性、自愈合的凝胶 电解质被广泛研究.

3)多功能超级电容器的制备.集可拉伸、透明、自愈合、传感、自供电等多种功能为一体的智能超级电容器受到了人们越来越多的关注.

到目前为止,以上三个方面均已做出部分令人 欣喜的成就,但整体依然处于起步阶段,依然有很 多工作要做.

本文首先简单介绍一些超级电容器的概念、分 类、结构组成等基本知识;然后,重点总结概括三 种制备可拉伸超级电容器的方法,即弹性聚合物选 择、可拉伸结构设计以及弹性聚合物和可拉伸结构 结合;还介绍了多功能可拉伸超级电容器和高弹性 凝胶电解质的研究进展.最后,对可拉伸超级电容器 面临的主要挑战和可能的解决路径进行总结和展望.

2 超级电容器的基础知识

超级电容器又称电化学电容器,按照其储能机

理可分为双电层电容器和赝电容电容器^[10-15].双 电层电容器^[16]是在两个电极上施加电场后,电极 上的正、负电场分别吸引电解液中带相反电荷的离 子形成电荷层,从而建立双电层,实现电荷的存 储,其原理如图1所示.双电层电容器的电极材料 为碳材料,包括石墨烯(graphene)^[17-19]、碳纳米管 (CNT)^[20,21]、活性炭(activated carbon)^[22,23]等.双 电层电容器具有功率密度高和循环寿命长等特点, 但有限的比表面积是其发展的一个瓶颈,因此这类 电容器的发展方向就是制备具有大量微孔或中孔, 同时又具有良好导电性的碳材料电极^[16].

赝电容电容器^[24-26]是指在电极表面和近表面体相中的二维或准二维空间上,电活性物质发生高度可逆的化学吸附-脱附或氧化还原反应而产生的电容(图1(b)). 赝电容超级电容器具有高电容和高能量密度的优点,但其氧化还原反应迟钝、库仑效率较低,因此缺点主要是低功率密度和倍率性能、短的循环寿命^[27].常用的活性材料有金属化合物^[28-30](MnO₂,Ni(OH)₂,NiCo₂S₄)、导电聚合物^[31-33](聚吡咯 PPy、聚苯胺 PANI、聚噻吩 PTH)等.

双电层电容器和赝电容电容器并不是完全独 立的,而是相互融合的.目前更有前景的研究方向 是混合型电容器 (图 1(c)),即在同一器件中结合双 电层和赝电容两种储能机理^[34].混合型电容器有 望结合两方面的优点,得到兼具高功率密度和高能 量密度的储能器件.



图 1 充放电原理示意图 (a) 双电层电容器; (b) 赝电容电容器; (c) 混合型电容器. (d) 超级电容器的结构示意图 Fig. 1. Schematic illustrations of energy storage mechanisms of (a) electric double-layer capacitor, (b) pseudocapacitor, (c) hybrid capacitor. (d) Structure diagram of supercapacitor.

超级电容器的基本结构如图 1(d) 所示, 主要 由正负电极、电解质及隔膜组成. 正负电极是进行 电荷存储、吸附脱附或者氧化还原反应的基体.一 个性能优异的电极材料通常需要具备供离子吸附 的高比表面积、离子快速转移的孔洞结构和电子传 输的高导电率等特点6.电极材料是电容器的关键, 也是科学家们研究的重点. 电解质是在充放电过程 中允许离子运动的载体,其电导率和分解电压要尽 量高,现在应用比较多的是具有一定弹性的凝胶电 解质. 隔膜是为防止正负电极短路而设置的, 同时 又不能阻止离子的自由移动,在一些固态超级电容 器中可以省略.从超级电容器的结构中可以看出, 可拉伸超级电容器制备的关键是可拉伸电极,而且 电容器的性能极大地依赖于电极材料,因此研制可 拉伸电极成为科学家们制备可拉伸超级电容器工 作的重中之重.本文也是从电极材料这一角度重点 介绍可拉伸超级电容器的制备方法.

通常传统超级电容器电极的制备方法是将活 性物质与导电剂、黏结剂等均匀混合调制成浆状, 涂覆在金属箔或者碳布等集流体上.这样的工艺决 定了传统的超级电容器很难具备可拉伸性.可拉伸 电极材料必须能承受大的拉伸应变以及可能伴随 的各种如弯曲、缠绕、折叠等的变形.图2总结了 两种常用于制备可拉伸电极的方法:一是研制具备



图 2 可拉伸超级电容器的设计思路:弹性聚合物、可拉伸结构以及两者的结合

Fig. 2. Design ideas of stretchable supercapacitor: Elastic polymer, stretchable structure, and elastic polymer + stretchable structure.

本征可拉伸性能的电极材料,以弹性聚合物为基 底,包括聚二甲基硅氧烷 (PDMS)^[35,36]、聚氨酯 (PU)^[37-39]、热塑性共聚酯 (Ecoflex)^[40] 等. 这样制 得的电极具有优异的拉伸性及拉伸恢复性,缺点是 受材料本身的限制,而且电导率和能量密度较低; 二是通过可拉伸结构的设计,使本身不具备拉伸性 能的材料实现可拉伸性,常用的结构包括螺旋结 构^[41,42]、波浪结构^[43]、网状结构^[44,45]、织物结构^[46,47]、 蛇形结构[48,49]等. 这种可拉伸结构的优点是不受 材料限制,能够更大限度地利用材料的能量密度和 功率密度,但其拉伸恢复性和拉伸循环稳定性较 差. 需要特别注意的是, 这两种制备方法并不是完 全独立的,是可以相互融合在一起的.将两种能实 现可拉伸性的元素 (弹性聚合物和可拉伸结构)结 合在一起,充分利用两种方式的性能,制得可拉伸 的复合电极是未来的研究方向之一. 接下来, 从三 个方面分别重点介绍三种可拉伸电极材料的制备 方法.

3 可拉伸电极/器件的设计和制备

3.1 弹性聚合物基底制备可拉伸复合电极/ 器件

表1详细列出了基于弹性聚合物基底材料制备的可拉伸超级电容器的最新研究进展.根据表1总结出目前大多数弹性聚合物基底制备可拉伸超级电容器面临的四个问题:1)选择合适的弹性聚合物基底材料;2)对弹性聚合物基底材料进行适当的处理使其变成良好的集流体;3)选择高效的活性材料并用有效的方法将其沉积到集流体上制备出可拉伸电极材料;4)对电极材料或者器件的性能进行表征.与以往综述中详细罗列个别研究细节不同,本文将以这四个问题的关键发现为主,总结出普遍适用的经验出来.

1) 弹性聚合物基底材料的选择.为了得到可 拉伸电极,科学家们首先想到的是选择具有本征高 弹性的聚合物.第一类是以 PDMS 作为基底材料 (图 3(a) 和图 3(b)),首先将碳纳米管均匀铺在玻 璃基底上,再旋涂上 PDMS 溶液,待冷却固化成膜 后将 CNTs/PDMS 膜剥离下来,得到导电的集流 体^[36,50].由于 CNTs 的电化学活性,CNTs/PDMS 膜也可以做电极材料,其极限拉伸变形率可达 50%.第二类是 Ecoflex 材料 (图 3(c)),将单壁碳

导电处理	活性材料	沉积方法	电容表现	极限拉伸率/%	电容稳定性	文献
PDMS基底材料的	可拉伸超级电容器					
石墨烯	石墨烯	激光诱发	$650~\mu{ m F/cm^2}$ @35 $\mu{ m A/cm^2}$	50	1000次拉伸循环后 保持84%电容	[35]
碳纳米管	$V_2O_5/PEDOT$	旋涂	$135 \ { m mF/cm^2}$ @0.5 mA/cm ²	50	100次拉伸循环后 保持85%电容	[36]
单壁碳纳米管	单壁碳纳米管	化学汽相淀积	$17.5 \mathrm{~F/g}$	120	1000次拉伸循环后 电容没有变化	[50]
单壁碳纳米管	单壁碳纳米管/ 氮化硼纳米管	干压	$\begin{array}{c} 7.7 \ {\rm F/g} \\ @19 \ \mu {\rm F/cm^2} \end{array}$	50	50%应变下1000次 拉伸循环后 电容增加25%	[51]
PU基底材料的可打	立伸超级电容器					
聚吡咯	聚吡咯	化学聚合	108.5 F/g@1 A/g	100	100%应变下拉伸 1000次后保持90%电容	[37]
氮-碳纳米管	氮-碳纳米管	化学气相沉积	$37.6 \ { m mF/cm^2}$ @0.05 mA/cm ²	500	1000次拉伸后保持 96%电容	[21]
Ecoflex基底材料的	的可拉伸超级电容器					
碳纳米管	单壁碳纳米管	涂覆	15.2 F/cm^3 @0.021 A/cm ³	60	在0,20%,40%应变下, 1000次充放电循环后电 容保持97.4%,95.5%, 94.5%	[52]
PEDOT:PSS基底	材料的可拉伸超级电容器					
银掺杂	PEDOT:PSS/碳纳米管	浸渍烘干	64 mF/cm^2 (85.3 F/g)	480	400%应变下100次拉伸 循环后保持90%电容	[53]
多壁碳纳米管	多米碳纳米管@聚苯胺	电聚合	$2.2 { m F/cm^3}$ @1 mA/cm ²	50	50%应变下300次拉伸 循环后CV曲线没有明 显变化	[54]

表 1 利用弹性聚合物为基底制备可拉伸超级电容器的研究概括 Table 1 Summary of recent studies on stretchable supercapacitor based on elastic polyme

纳米管 (SWCNT) 涂覆在苯乙烯 (SBS) 纳米纤维 上做可拉伸电极材料, 然后再用 Ecoflex 材料进行 封装得到可拉伸超级电容器,其极限拉伸率可以达 到 60%^[52]. 第三类是 PU 材料, 将聚氨酯 (PU) 涂 覆到 N 掺杂的 CNT 阵列上, 制备 NCNT/PU 膜, 然 后将 PVA 凝胶电解液夹于两层 NCNT/PU 薄膜之 间形成三明治结构的可拉伸超级电容器 (图 3(d))^[21]. 这种 PU 材料制得的器件最大可以拉伸到 500%. Yue 等^[37] 使用莱卡纤维织造的弹性织物作为基底, 通过化学聚合的方法在织物表面沉积了 PPv 颗 粒. 将沉积有导电聚合物的织物组装成超级电容 器,其比电容为123.3 F/g,并且能够被拉伸超过 100%的原有长度;在1000次循环拉伸后,电容器 的电容量只减少10% 左右. 第四类是 PEDOT:PSS 基底材料,通过银掺杂可以得到透明的可拉伸电极 材料,最大拉伸率可以达到480%[53].

从表 1 和图 3 中可以看出,常用的弹性聚合物 材料为PDMS, PU, Ecoflex 和PEDOT:PSS 等4 种. 得到科学家们普遍认可的这类弹性聚合物材料具 有以下几个特点:① 大多通过溶液涂覆做成 2D 薄 膜状,展现出了良好的弹性、拉伸恢复性,能够反 复拉伸使用;② 均为热塑性材料,便于加工;③ 具 有良好的柔软度和亲肤性;④无毒,健康,生物相容性好的材料;⑤具有一定的透明度,使整个组装出来的器件视觉感较强.

还有一些以其他弹性材料为基底制备的可拉 伸超级电容器,比如弹性纱^[55]、橡胶线^[56]等.将电 极材料呈螺旋状缠绕到弹性纱上,涂覆凝胶电解质 后再缠绕一层对电极材料.通过两次缠绕,将凝胶 电解质包覆在两层电极材料之间,制得纤维状可拉 伸超级电容器 (图 3(e))^[55].通过弹性纱的可拉伸性 及拉伸恢复性,带动整个器件的拉伸和拉伸恢复.

2) 对弹性聚合物基底材料进行适当的处理使 其变成良好的集流体.需要说明的是弹性聚合物基 底材料并不能单独作为超级电容器的电极,一是它 们本身并不导电,二是它们不具备电化学活性,仅 是因为本身的高弹性作为电极材料承受机械变形 的基底材料.因此,需要经过一些方法处理使其变 成导电的集流体.从表1中可以看出,能够使聚合 物变成良好集流体的材料很多,包括各种碳材料 (CNT,石墨烯等).在碳纳米材料上均匀涂覆聚合 物,待固化成膜后剥离下来即可做集流体^[36,50];或 者直接将制备的碳材料泥浆涂覆/丝网印刷在聚合 物表面等^[52,57].金属材料,比如金、银、铜等,可以



图 3 弹性聚合物为基底材料制备的可拉伸电极/器件 (a), (b) PDMS 基底^[36,50]; (c) Ecoflex 基底^[52]; (d) PU 基底^[21]; (e) 弹性纤 维基底^[55]

Fig. 3. Stretchable electrodes/supercapacitors based on elastic polymer: (a), (b) PDMS^[36,50]; (c) Ecoflex^[52]; (d) PU^[21]; (e) elastic fiber^[55].

先做成金属纳米颗粒或者金属纳米线,然后与聚合物掺杂/沉积等,制备高导电的集流体^[53,58];也有的方法是先制备柔软的聚合物薄膜或纳米纤维网,然后在其上溅射/喷涂金属纳米颗粒使其导电^[59].导电聚合物 (PPy, PANI,聚噻吩)可以直接通过电沉积的方法在聚合物表面沉积一层导电层^[37].对碳材料和导电聚合物来说,有时这种导电层既可以做集流体使聚合物导电,同时其本身又具有电化学活性,可以贡献电容.

3)选择高效的活性材料并用有效的方法将其 沉积到集流体上制备出可拉伸电极.在集流体上沉 积活性材料得到电极材料,活性材料包括碳材料 (CNT,石墨烯,活性炭)、导电聚合物 (PPy, PANI, PTH) 和金属化合物 (金属氧化物、金属硫化物、金 属氢氧化物).在集流体上负载活性材料常用的方 法包括涂覆、浸渍烘干、丝网印刷、电沉积、水热合 成法等.碳材料经常采用浸渍烘干、涂覆或者丝网 印刷来实现碳活性材料与集流体之间的结合^[52,58], 导电聚合物多采用电化学沉积和原位聚合的方法, 在集流体上沉积一层均匀的纳米膜^[60,61],金属化合 物多采用水热合成法在集流体上生长出均匀、规 律、可控的纳米阵列^[62].

4) 对电极材料或者器件的性能进行表征.这些性能包括电容性能、可拉伸性能和电容稳定性

能. 文献中报告的电容性能指标是多样的, 显得比 较混乱,有时令人困惑.如之前综述中所建议的[63], 电容性能应该包括一些重要数据:活性材料负载 量、长度/面积/体积/质量比电容等. 从表1中可 以看出, 面积比电容在 0.65—135.00 mF/cm², 质 量比电容在 7.7—108.5 F/g. 金属氧化物的电容性 能优于导电聚合物优于碳材料.作为可拉伸器件, 性能的测试除了电化学测试外,还应该包括拉伸测 试、拉伸循环测试和拉伸循环测试下的电容稳定性 测试等. 从表 1中可以看出, 弹性聚合物的拉伸率 在 50%—500% 不等, 拉伸性能的表现还是不错的. 另外,对电极材料或者器件在循环拉伸变形情况下 的电容稳定性进行测试表征. 所谓电容稳定性是指 在一定应变情况下,循环反复拉伸若干次后电极或 者器件的电容剩余量与原电容量的比值.从表1中 可以看出, 电容稳定性在 80.0%—97.4% 不等. 当 然这个数据无法直接对比,因为是在不同的应变情 况下,不同拉伸循环圈数之后的数据.因此,我们 建议,在表征电容稳定性时应尽量给出详细的数据 并保持一致.虽然拉伸率很难保持一致,但在拉伸 循环次数上可以统一,比如1000次.另外,从表1 中可以看出,有些性能研究者们没有提供,有些提 供的数据很乱,我们认为以上性能的数据应该是要 提供的,否则就很难在同类型器件中进行对比,将 不利于整个可拉伸器件的发展.

综上所述,这种弹性聚合物为基底材料制备可 拉伸超级电容器的方法通常需要以下 4 个步骤: ①选择合适的弹性聚合物基底材料,常用的包括 PDMS, PU, Ecoflex 和 PEDOT:PSS 等 4 种; ② 使 基底材料变成导电的集流体; ③ 在集流体上沉积 活性材料使其变成合格的电极材料; ④ 组装成可 拉伸超级电容器.

然而美中不足的是弹性聚合物本身不导电也 没有电化学活性,但占据了超级电容器很大一部分 体积和质量;制得的电极材料电阻率较高,使得整 个器件的能量密度和功率密度大打折扣;而且,材 料受限明显,聚合物本身的拉伸性能也受温度的影 响.除了弹性聚合物能制备可拉伸超级电容器外, 特殊的结构设计也能使器件具有很好的可拉伸性, 而且不受材质的限制.

3.2 可拉伸结构设计制备可拉伸电极/器件

从表2可以看出,可拉伸的结构大致分为

5种:螺旋结构、波浪结构、织物结构、网状结构和 蛇形结构.

1) 螺旋结构. 通过对电极材料进行加捻或者 缠绕, 使本身平直的纤维变成螺旋状结构. 这种结 构在拉伸时, 螺旋状的纤维会伸直, 通过几何形状 振幅的改变来适应施加的应变, 从而使器件可拉伸 而又不会导致材料本身的应力集中 (图 4(a))^[66]. 螺 旋结构电极或者器件的拉伸率与纤维缠绕的倾斜 角有关^[42,65,66].

这种螺旋结构制得的器件一般是1维(1D)纤维状的,而且这些纤维比较粗、比较硬,有一定的刚性,只有这样才能保持螺旋状的结构,比如CNT纱线和不锈钢丝等(表2).其拉伸率在20%—400%不等.

2) 波浪结构. 通常的做法是先对弹性基底进 行预拉伸,在其上面沉积 2D 平面状电极材料,然 后预拉伸的弹性基底释放,上面沉积的电极材料就 会呈现起起伏伏的波浪状结构,最后将电极材料剥 离下来组装成可拉伸器件. 如图 4(b) 所示,选用可 拉伸的 PDMS 基底,进行一定程度的预拉伸,接着 在预拉伸的基底上沉积 PANI,当撤去外力后,基 底收缩并在表面形成波浪结构^[68]. 通过这种方法, 可以变相地使电极材料具有一定程度的可拉伸性, 但最大拉伸长度不应超过预拉伸程度. 因此,可以 通过调控电极表面波浪的尺寸大小达到调控电极 拉伸性能的目的.

也会有 1D 纤维状的波浪结构电极材料. 对弹性纱进行预拉伸,在其上缠绕上电极材料,弹性纱释放后,就得到波浪状的电极材料^[79].这种波浪结构得到的电极或者器件一般拉伸率比较低,在 30%—100% 不等 (表 2).

3) 织物结构. 织物结构通过特殊的纺织结构 来实现可拉伸性, 通常穿着的衣服具有很好的可拉 伸性, 特别是具有线圈结构的针织物, 比如毛衣, 可以任意拉伸变形. 织物结构的可拉伸器件的制备 方法有两种: 一种是比较简单的, 通过浸渍涂覆或 者丝网印刷在织物结构基底上沉积活性材料, 制得 可拉伸超级电容器^[23]; 另一种是先制造出纤维状 超级电容器, 然后编织成织物结构得到可拉伸器 件 (图 4(c))^[71]. 织物结构的拉伸率在 20%—120% (表 2).

4) 网状结构. 网状结构包括 3D 网络结构和 2D 网面结构, 代表性成品分别是类似折叠灯笼的

 	Table 2. Summary of rec	ent studies on	stretchable supercapaci	tors based on st	retchable structure.	
导电处理	活性材料	沉积方法	电容表现	极限拉伸率/%	电容稳定性	文献
螺旋结构设计的可	可拉伸超级电容器					
不锈钢弹簧	碳纳米管/聚苯胺	原位合成	277.8 F/g@1 A/g, 402.8 mF/cm @1 mA/cm	100	在100%应变下电容没有 明显降低	[41]
碳纳米管纱线	聚吡咯/碳纳米管	电沉积	63.6 F/g@1 A/g	150		[42]
不锈钢线	MnO ₂ /还原氧化石墨烯	电沉积	2.86 mWh/cm^3	400	400%应变下拉伸循环 3000次后保持95%电容	[64]
碳纳米管纱线	碳纳米管纱线/MnO ₂ /聚 吡咯	电沉积	60.43 mF/cm ² , 7.72 F/g, 9.46 F/cm ³ , 9.86 mF/cm@10 mV/s	20	20%应变下拉伸循环200次 后保持88%电容	[<mark>65</mark>]
碳纳米管纤维	碳纳米管	纺丝	0.51 mF/cm, 27.07 mF/cm^2 $@150 \text{ mA/cm}^3$	300	拉伸循环300次后保持 94%电容	[66]
波浪结构设计的可	可拉伸超级电容器					
碳纳米管	碳纳米管@MnO2/碳纳米 管@聚吡咯	电沉积	$2.2 { m F/cm^3}$ @2 mA/cm ²	100	拉伸循环500次后保持 96%电容	[67]
泡沫镍	聚苯胺/石墨烯	电聚合	$261 \mathrm{~F/g}$	30	30%应变下拉伸循环100次 后保持95%电容	[6 8]
织物结构设计的可	可拉伸超级电容器					
银涂层	聚吡咯@ MnO_2	丝网印刷	0.0337 mWh/cm^2 , 95.3 mF/cm^2 $@5 \text{ mV/s}$	40	40%应变下保持 86.2%电容	[69]
不锈钢网	聚吡咯	电化学沉积	$170 {\rm \ F/g} @ 0.5 {\rm \ A/g}$	20	20%应变下拉伸循环 10000次后保持87%电容	[46]
碳纳米管 织物	聚吡咯@ MnO_2	电镀	461 F/g@0.2 A/g	21	21%应变下保持98.5%电容	[7 0]
碳纤维	PEDOT:PSS/碳	浸渍涂覆	—	100	100%应变下拉伸循环 6000次后保持70%电容	[71]
导电过滤网	聚吡咯@ MnO_2	电沉积		20		[29]
银镀层	MnO ₂ -碳纳米管 /PEDOT:PSS	丝网印刷	17.5 mWh/cm^2 @0.4 mW/cm ²	20	20%应变下拉伸循环100次 后保持95.26%电容	[47]
单壁碳纳米管	单壁碳纳米管	浸渍烘干	$140 \text{ F/g}, 0.48 \ \text{F/cm}^2$ @20 $\mu \text{A/cm}^2$	120	拉伸后比电容没有变化	[72]
多壁碳纳米管	多壁碳纳米管/MoO3	喷涂	$\begin{array}{c} 48.3 \ \mathrm{F/g@0.14} \ \mathrm{A/g}, \\ 33.8 \ \mathrm{mF/cm^2} \\ \hline @0.1 \ \mathrm{mA/cm} \end{array}$	50	应变从10%增加到50%, 拉伸循环5000次后 保持80%电容	[73]
蛇形结构设计的可	可拉伸超级电容器					
钛/铂	聚吡咯-多壁碳纳米管	喷涂	$\begin{array}{c} 5.17 \ {\rm mF/cm^2} \\ @100 \ \mu{\rm A/cm^2} \end{array}$	30	30%应变下双轴拉伸循环 1000次后充放电行为没有发 生明显变化	[74]
单壁碳纳米管	单壁碳纳米管	喷涂	$100~\mu\mathrm{F}@0.5~\mathrm{V/s}$	30	30%应变下拉伸循环10次后 电容没有明显恶化	[75]
网状结构设计的可	可拉伸超级电容器					
单壁碳纳米管膜	单壁碳纳米管	喷涂	$1.6 \text{ F/cm}^3, 448 \text{ nF/cm}^2$ @1 V/s	150	150%应变下电容保持不变	[44]
碳纳米管膜	聚吡咯/黑磷/碳纳米管	电沉积	$7.35 { m F/cm^2}$ @7.8 mA/cm ²	2000	2000%应变下拉伸循环 10000次后保持95%电容	[76]
碳纳米管	碳纳米管/聚吡咯	电沉积	$\begin{array}{c} 69 {\rm F/g}, 3.5 {\rm mF/cm}, \\ 74.1 {\rm mF/cm^2}, \\ 9.9 {\rm F/cm^3} @2 {\rm mV/s} \end{array}$	10	5%应变下拉伸循环5000次 后有101%动态电容	[77]
碳纳米管膜	碳纳米管	化学气 相沉积	61.4 mF/cm ² , 35.7 F/g 16.0 F/cm ³ @1 mA/cm ²	16	16%应变下拉伸循环3000次 后保持93.3%电容	[45]
碳纳米管	MnO ₂ /碳纳米管	水热合成法	$227.2 \mathrm{~mF/cm^2}$	500	400%应变下拉伸循环 10000次后保持98%电容	[78]

表 2 通过可拉伸结构设计制备可拉伸超级电容器的研究概括

蜂窝状^[76](图 4(e))和剪纸艺术品^[45,78]等.坚硬的 材料是不能被拉伸的,通过剪纸的形式,剪成网状 或者相连的窄窄的纸条,就可以拉伸(图 4(f)和 图 4(g))^[45,78].还有些 3D 孔洞结构的材料,比如海 绵,也是可以拉伸的,在应力作用下,孔洞沿力的 方向形变^[80].从表 2 中可以看出这种网状结构的 电极/器件的极限拉伸率差异很大,在 10%—2000% 不等,10% 是普通的海绵结构,2000% 是指剪纸艺



图 4 可拉伸结构设计制得的电极 /器件 (a) 螺旋结构^[66]; (b) 波浪结构^[68]; (c) 织物结构^[71]; (d) 蛇形结构^[75]; (e)—(g) 网状结构^[45,76,78]

Fig. 4. Stretchable supercapacitors based on stretchable structure: (a) Helical structure^[66]; (b) wave structure^[68]; (c) fabric structure^[71]; (d) serpentine structure^[75]; (e)–(g) net structure^[45,76,78].

术品.我们认为,剪纸艺术品是一种能实现可拉伸性的方法,操作简单易得.但是,这种结构机械性能较差,拉伸不可恢复,而且没有必要做到好几千的拉伸率.根据皮肤 20% 左右的拉伸率,器件做到 20%—30% 的拉伸率即可.

5) 蛇形结构. 又称岛桥结构, 使用 S 蛇形导线将

器件连接在一起,大大提高其拉伸性能(图 4(d))^[74,75].

可拉伸的结构一般可以分为螺旋结构、波浪结构、织物结构、网状结构和蛇形结构.能够很清晰地认定不同的材料之间的区别,但是结构方面很难界定,比如织物结构与网状结构会有部分重合.通常来说,螺旋结构和织物结构的可拉伸性适中,并

且 1D 纤维状器件能够很好地被集成在织物服装 中以及织物结构本身就是织物服装的一部分,是智 能纺织品开发中理想的结构形态.波浪结构的可拉 伸性适中而且制备方法简单,成本较低.网状结构 和蛇形结构的可拉伸性最好,能够达到数千的伸长 率,但是对材料的可操作性要求比较高而且不适 用.这种通过结构设计得到的可拉伸性器件具有一 定的优点,比如不受材料的限制,适用性广,可以 是任何电极材料,通过特定的结构设计使其实现可 拉伸性.但也存在一定的缺点,比如可拉伸结构在 拉伸变形后没有恢复力,很难恢复到原来状态,比 如剪纸得到的网状结构,最大可以拉伸到 2000%, 但拉伸之后基本不能恢复,限制了其实际应用.

图 5(a) 展示了我们课题组^[81] 制备的基于织物 结构的可拉伸超级电容器.首先,将 50 μm 直径的 不锈钢纤维编织成不锈钢网 (stainless-steel mesh, SSM). SSM 是由一个个线圈相互圈套在一起编织 而成的,具有典型的 2D 网络结构.因此,SSM 很 容易被拉伸.在 SSM 中,上下线圈之间形成一个 锁定点,在同一线圈内由同一纤维形成一个三角 形. 通过三角形角度 (θ) 的改变和锁定点的固定, 可以使 SSM 自如地拉伸和恢复 (图 5(b)). 每个线 圈的大小约为1mm(图 5(c)). 平纹机织物的结构 示意图如图 5(d) 所示, 它是由经纬纱依次相互交 织而成. 在这种结构中, 经纱和纬纱均是伸直状态 的,可以分别从左到右和从上到下自由移动,但是 不能拉伸.因此我们课题组编织的 SSM 具有优异 的拉伸性和拉伸回复性. 将 SSM 组装成可拉伸超 级电容器,并对其电化学稳定性和实际应用进行研 究. 如图 5(e) 所示, 在 10%, 20% 和 30% 的应变 和 8 A/g 的电流密度下, 1000 次拉伸/释放循环后 的电容容量分别下降了 6.8%, 12.5% 和 23.6%, 表



图 5 织物结构可拉伸超级电容器 (a)织物结构可拉伸超级电容器示意图; (b)可拉伸织物结构示意图; (c)不可拉伸织物结构 示意图; (d)可拉伸织物结构实物图; (e)不同应变 (10%, 20% 和 30%)和 8 A/g 电流密度情况下,不同拉伸/释放循环次数后的电 容量保持率 (插图为拉伸循环期间可拉伸超级电容器的实物图); (f)在肘部放置可拉伸超级电容器的示意图; 两个放置于肘部并 串联的可拉伸超级电容器用于点亮肘部的 LED 灯泡的实物图: (g) 胳膊拉伸和 (h) 胳膊弯曲; (i) 两个串联的器件可以点亮 40 个 组装成 "DHU"字母的 LED 灯泡^[81]

Fig. 5. Schematic illustrations of stretchable supercapacitors: (a) Fabric structure stretchable supercapacitors; (b) stretchable fabric structure; (c) non-stretchable fabric structure; (d) image of stretchable fabric structure; (e) capacity retention after different numbers of stretch/release cycles under different strains (10%, 20%, and 30%) at a current density of 8 A/g (the inset presents the images of the hybrid supercapacitor device during stretching cycles); (f) schematic of elbow-fitted supercapacitor; images of two supercapacitors connected in series for the illumination of an elbow-fitted LED for (g) stretching and (h) bending. (i) Two devices connected in series for the illumination of a set of 40 LEDs with a parallel "DHU" pattern^[S1].

明了可拉伸超级电容器的高机械稳定性和电化学 稳定性.为了进一步评估这种超级电容器在可穿戴 电子产品中的适用性,将两个器件串联起来驱动一 个安装在肘部的发光二极管 (LED)(图 5(f)).在肘 部的反复拉伸和弯曲时,LED 仍是亮着的 (图 5(g) 和图 5(h)).此外,器件还能点亮一组带有"DHU" 字母的 LED 灯泡 (图 5(i)).与其他可拉伸超级电 容器相比,我们课题组制备的织物结构可拉伸超级 电容器在拉伸回复性、拉伸循环稳定性和电化学性 能等方面表现出优异的性能 (图 6),在可穿戴领域 具有极大的应用潜力.



单纯的弹性聚合物基底和可拉伸性结构得到 的可拉伸超级电容器虽然各有特点,但也都存在一 定的缺点.比如聚合物基底的可拉伸电极会受到材 料本身的限制,可拉伸性结构设计的电极存在拉伸 不可恢复性等缺点,他们都各存在缺点,因此需 要将二者结合起来制备材料和结构的可拉伸复合 电极.

3.3 弹性聚合物+可拉伸结构制备可拉伸 复合电极/器件

弹性聚合物和可拉伸结构组合制备的可拉伸 复合电极或者器件在拉伸时能一起拉伸,恢复时可 以借助聚合物分子链的恢复力使其恢复到原来状态.可以保证整个器件在循环拉伸过程中重复使用.

从表 3 可以看出, 上面 4 种弹性聚合物都可以 应用于组合设计, 可拉伸结构常用的有两种, 一种 是波浪结构, 一种是螺旋结构. 弹性聚合物和波浪 结构的结合, 与之前讲的制备方法是一致的. 先将 弹性聚合物进行预拉伸, 上面沉积电极材料, 然后 预拉伸力去除后, 得到波浪结构的电极材料. 与单 纯的波浪结构相比, 弹性聚合物和波浪结构的结合 就不需要剥离了, 与聚合物一体组成可拉伸复合电 极 (图 7(a))^[57]. 而且有的科学家还在两个方向进行 预拉伸, 这样可以制得 *X* 和 *Y* 两个方向的波浪结 构 (图 7(b))^[92]. 还有将普通的织物与预拉伸的弹 性聚合物结合得到织物结构与弹性聚合物的结合 形式 (图 7(d))^[97]. 这种弹性聚合物和波浪结构的 结合制得的电极材料多是 2D 平面状的. 同时也有 1D 纤维状的电极/器件^[79,85,96].

弹性聚合物与螺旋结构的结合通常是这样做 的,比如在1D可拉伸的弹性纱表面,电极材料螺 旋形缠绕到弹性纱上,这样制得可拉伸电极或者器 件.当被拉伸时,弹性纱与螺旋结构一起拉伸;当 应力释放后,弹性纱带动电极材料恢复到原来的状 态(图 7(c))^[94].通过湿法纺丝得到 PEDOT:PSS 纤维,再用硫酸清洗后得到电极材料.再加上螺旋 结构,其拉伸率可以达到 400%,并且经过特殊的 设计,可以使若干个可拉伸的纤维状超级电容器串 联在一起^[93].弹性聚合物与网状结构的结合,比如 将静电纺得到的纳米纤维镀金使其变成集流体,然 后再与弹性聚合物结合,再沉积 MnO₂ 活性材料得 到可拉伸恢复的复合电极(图 7(e))^[59].

从最终器件的外形尺寸来分,可拉伸超级 电容器可以分为一维结构的纤维状超级电容器^[41,42,64-66,89-91,96]和二维结构的薄膜状超级电容器^[21,52,57,93].在可拉伸超级电容器领域,被广泛采 用的是二维薄膜状的超级电容器,几乎适用于各种 弹性聚合物与可拉伸结构的组合^[43,47,59,66,74].而一 维纤维状可拉伸超级电容器大多是指具有螺旋结 构的纤维状可拉伸超级电容器.

在可拉伸超级电容器的循环拉伸过程中,器件 中各构成层之间的界面容易造成应力集中,可能引 发器件的开裂、分层等现象,使其内阻增大,最终 影响器件的电化学性能、安全性和耐久性等性能, 因此,可拉伸超级电容器的界面问题应引起格外重

Table 3	6. Summa	Et al r	lies on stretch	able superca	pacitors based on ela	the state of the s	er + stretchable structure.	
	结构类型	导电处埋	古性材料	<u> </u>	电谷表现	拉 伸率/%	电谷稳定性	又献
PDMS	波浪结构	多壁碳纳米管	多壁碳纳米 管/聚苯胺	3D打印	44.13 mF/cm^2 (2) 0.2 mA/cm^2	40	在5%-40%不同应变情况下, 电化学性能几乎没有变化	[57]
PDMS	波浪结构	3D-石墨烯	3D-石墨烯 /聚苯胺	原位聚合	77.8 Wh/kg @995 W/kg	100	100%应变下拉伸循环100次 后保持91.2%电容	[<mark>60</mark>]
PDMS	波浪结构	碳纳米管	聚苯胺/碳纳 米管	涂覆	$308.4~\mathrm{F/g} @8~\mathrm{A/g}$	100	100%应变下拉伸循环200次 后电容保持不变	[82]
PDMS	波浪结构	单壁碳纳米管 /PEDOT 混合 纤维	单壁碳纳米 管/PEDOT	电沉积	53 F/g, 1.6 mF/cm²@1 A/g	100	X和Y两个方向,100%应变 下拉伸循环5000次后保持 96.9%和90.1%电容	[83]
PDMS	波浪结构	碳纳米管膜	MnO ₂ /碳纳 米管, Fe ₂ O ₃ /碳纳 米管	水热反应	$45.8 \mathrm{~Wh/kg}$	100	在多种应变下电化学循环 10000次后保持98.9%电容	[62]
PDMS	波浪结构	不锈钢线	Ni-Co-S/还 原氧化石墨 烯	电沉积	127.2 mF/cm^2 @0.1 mA/cm	100	100%应变下拉伸循环 1000次后保持91%电容	[84]
PDMS	波浪结构	单壁碳纳米管 /聚苯胺混合膜	单壁碳纳米 管/聚苯胺	化学气 相沉积	106 F/g@1 A/g	120	拉伸循环200次后保持 85%电容	[85]
PDMS	网状结构	还原氧化 石墨烯	还原氧化石 墨烯	浸渍烘干	188 mAh/g @0.05 A/g	50	50%应变下拉伸循环100次 后保持89%电容	[86]
PDMS	网状结构	金-衆甲基内烯 酸甲酯PMMA 纳米纤维网	${\rm MnO}_2$	电沉积	$3.68 { m mF/cm^2}$ @0.007 mA/cm ²	60	60%应变下保持92%电容	[59]
PDMS	网状结构	银/金核壳 纳米线	聚吡咯	电化学沉积	$580 \ \mu F/cm^2$ @5.8 $\mu A/cm^2$	50	应变从10%增加到50%, CV曲线几乎没有变化	[87]
PDMS	网状结构	泡沫石墨烯	聚吡咯/ 石墨烯	化学气相沉 积和化学界 面聚合	$258 \mathrm{~mF/cm^2}$ $@1 \mathrm{~mA/cm^2}$	50	30%应变下充放电循环 100次后保持88%电容	[80]
PU	螺旋结构	镀银	碳纳米管	浸渍涂覆	$4.17 \mathrm{~mWh/cm^3}$	150	重复拉伸变形后电容没有明 显下降	[58]
PU	螺旋结构	碳纳米管	聚吡咯/碳纳 米管	电沉积	$69 \mathrm{~mF/cm^2}$	130	应变从0%增加到40%, 拉伸 循环1000次后保持85%电容	[88]
PU	螺旋结构	纳米碳	N-石墨烯 /3D镍钴铝	原位聚合	1.1 mWh/cm^2 @2.59 mW/cm ²	100	50%应变下拉伸循环 10000次后保持91%电容	[89]
PU	螺旋结构	还原氧化石墨 烯纤维	聚吡咯/还原 氧化石墨烯 /多壁碳 纳米管		$0.94~\rm mWh/cm^3$	100	100%应变下保持82.4%电容	[<mark>90</mark>]
Ecoflex 橡胶芯	螺旋结构	碳纳米管	MnO ₂ /PED OT@碳 纳米管	电沉积	$2.38 { m mF/cm},$ $11.88 { m mF/cm}^2$	200	在拉伸循环和扭曲循环后电 容分别保持92.8%和98.2%	[91]
Ecoflex	波浪结构	泡沫镍	聚苯胺/ 石墨烯	电沉积	261 F/g@0.38 A/g	30	30%应变下拉伸循环100次 后保持95%电容	[68]
Ecoflex 橡胶	波浪结构	碳纳米管	PEDOT/碳 纳米管	气相聚合	$\begin{array}{c} 82 \ {\rm F/g}, 11 \ {\rm mF/cm^2} \\ \hline @10 \ {\rm mV/s} \end{array}$	600	600%双向拉伸应变下保持 94%电容	[92]
PEDOT:PSS	螺旋结构	PEDOT-S:PSS	PEDOT- S:PSS	湿法纺丝	93.1 mF/cm^2 @50 μ A/cm ²	400	400%应变下保持80%电容	[93]
弹性橡胶 纤维	螺旋结构	金@碳纳米管	聚苯胺/碳纳 米管	电沉积	6 F/cm ³ @70 A/cm ³	400	应变从0%增加到400%保持 96%电容	[94]
弹性纤维	螺旋结构	碳纳米管纤维	MnO ₂ @PED OT:PSS@碳 纳米管	涂覆和 电沉积	$278.6~\mathrm{mF/cm^2}$	100	100%应变下拉伸循环 3000次后保持92%电容	[95]
弹性纤维	螺旋结构	碳纳米管	碳纳米管	包裹	0.515 Wh/kg@ 0.05 A/g	100	75%应变下拉伸循环100次 后保持95%电容	[55]
橡胶纤维	螺旋结构	碳纳米管片	MnO ₂ /碳纳 米管	包裹	$4.8 { m mF/cm},$ $22.8 { m mF/cm^2}$	40—800	600%应变下保持92.6%电容	[96]
聚合物基底	波浪结构	石墨烯机织布	聚苯胺/ 石墨烯	原位电沉积	$17 \ \mu F/cm^2$ @0.06 V/s	30	拉伸循环100次后CV曲线 略有下降(应变速率 60%/s)	[97]
橡皮筋	波浪结构	碳纳米管膜	碳纳米管/ 聚苯胺	电沉积	$394 \mathrm{ F/g}@2 \mathrm{ mV/s}$	100	100%应变下拉伸循环100次 后保持98%电容	[79]

表 3	弹性聚合物与可拉伸结构结合的复合电极制备可拉伸超级电容器研究概括
Summon	f resent studies on stratshable superconcenters based on electic polymon + stratshable st



图 7 弹性聚合物和可拉伸结构组合制备的可拉伸复合电极/器件 (a), (b) 弹性聚合物和波浪结构^[57,92]; (c) 弹性聚合物和螺旋 结构^[94]; (d) 弹性聚合物和织物结构^[97]; (e) 弹性聚合物和网状结构^[59]

Fig. 7. Stretchable supercapacitors based on elastic polymer and stretchable structure: (a), (b) Elastic polymer and wave structure^[57,92]; (c) elastic polymer and helical structure^[94]; (d) elastic polymer and fabric structure^[97]; (e) elastic polymer and net structure^[59].

视.为了了解可拉伸超级电容器在拉伸过程中界面 的变化情况,科学家们做了很多研究工作.通过 SEM 直接观察界面在拉伸前后的变化情况^[85,98,99].但更 多的是通过间接法对界面的变化进行表征,比如电 化学阻抗,拉伸循环后的电化学稳定性等^[100-106]. Li等^[101]在研究波浪结构薄膜状超级电容器的拉 伸过程中发现,在 31.5% 应变时,电荷传递电阻从 0 应变时的 11.38 Ω降低到 3.38 Ω,在拉伸/释放 过程中电容器内部电解质的移动有利于离子的快 速扩散,表明拉伸可以使电极/电解质界面得到改 善. Hong 等^[107]用有限元分析和光学图像结合的 方法来分析岛-桥结构薄膜状超级电容器,通过实 验分析和观察发现,岛及岛上的界面应变较小,桥 的应变很大. Lee 团队^[108]研究薄膜状超级电容器 的界面性能,发现当器件从 0 拉伸到 50% 时, CV 曲线略有扩大,在 200% 的应变下容量可以保持在 111%. 作者认为这是由于拉伸过程中的应力改善 了电极与电解液界面的接触,促进了电解液的扩散 和电极材料的有效利用. 当应变超过 200% 时,电 解质的宽度减小幅度大于电极,电极的部分区域无 法与凝胶电解质接触,器件性能下降.

相比薄膜状超级电容器,纤维状超级电容器的 界面显得更为重要,因为纤维电极具有更长的电荷 传输路径. Zheng 等^[100]用电化学阻抗来表征纤维 状超级电容器的界面在拉伸循环过程中的变化. 电 荷转移电阻随着拉伸率的增大而增大,电荷转移电
阻增大的原因可能是:1)两电极间距离增大,导致 电极与电解液界面电阻增大;2)在拉伸过程中,纤 维电极直径会收缩,导致电极的比表面积及与电解 液的接触面积均减小.因此,通过拉伸过程中纤维 状超级电容器的电荷转移电阻增加导致电化学性 能略有下降从而证明界面在拉伸过程中会恶化.

器件在拉伸过程中对电极界面提出了较高要 求,需要通过优化电极结构、增强电极材料间相互 作用以及增加封装层等方式来提高和稳定界面性 能.为了制备可拉伸的薄膜状超级电容器,通常是 在弹性聚合物基底上引入可拉伸的几何结构,如网 状、织物和蛇形等结构,然后在上面涂覆活性材料. 然而,电极材料与弹性聚合物基底之间的界面会在 拉伸过程中产生应力集中,这必然会影响可拉伸超 级电容器的可拉伸性和电化学稳定性. Qi 等^[109] 设 计了一种特殊的悬浮波浪状石墨烯微带来实现高 弹性和界面稳定性. 悬浮波浪状结构超级电容器具 有两个优点:1) 使本质刚性的电极材料实现可拉 伸性; 2) 在循环拉伸过程中, 可以降低电极材料的 应变集中,同时保证了在每次的拉伸/释放过程中 保持相对恒定的距离,从而增加了器件的稳定性. 制备电极材料常用的涂覆法,在普通超级电容器上 可以使用,但涂覆法使得活性材料与基底材料之间 的黏附力不高,在拉伸过程中界面不稳定,特别是 在高曲率的纤维表面难以形成连续、均匀、厚度可 控的薄膜[69,75]. 通过电化学沉积法、原位聚合、水 热法等制备的电极材料,活性材料与电极结合力较 高,界面稳定性比较好^[62,89,92].另外,还可以通过增 加电极表面的粗糙度来增加电极和活性材料之间 的界面稳定性,以避免活性材料从电极表面脱落[110].

从表 2 可以看出, 螺旋结构纤维状超级电容器的拉伸极限率在 20%—400% 不等, 纤维状超级电容器的形变量主要看螺旋角和螺距. 薄膜状超级电容器的形变量受薄膜材料和可拉伸结构两个限制. 比如, 波浪结构薄膜状超级电容器, 均是通过先对弹性聚合物进行预拉伸, 电极材料沉积聚合物上后, 预拉伸力去除, 得到波浪结构电极材料, 因此, 波浪结构薄膜超级电容器的变形量要小于预拉伸形变量. 从表 1 中可以看出, 弹性聚合物的形变量均大于 50%. 可拉伸结构中, 除了网状结构中的剪纸结构形变量较大外, 其他网状结构的形变量较小, 蛇形结构形变较大. 织物结构中, 机织物的形变量较小, 针织物的形变量较大.

薄膜状可拉伸超级电容器利用本身大的表面 积或者体积,使器件的总电容较高,可以直接应用 而不需要多个集成,但这种薄膜状器件对器件的厚 度要求较高,随着器件厚度的降低,其能量储存能 力也会显著降低. 另外, 很难与不规则基底紧密贴合, 透气导湿性能较差,这些都使得其难以有效地满足 可穿戴设备的发展要求. 纤维状超级电容器是在薄 膜状超级电容器的基础上发展而来的, 两者有着相 同的工作原理,因此薄膜状超级电容器在材料和结 构等方面的研究进展,也不断推进着纤维状超级电 容器的进步.另一方面,与薄膜状超级电容器相比, 纤维状超级电容器凭借着独特的一维结构,在柔 性、可集成、可编织性等方面表现出明显的优势,为 便携式和可穿戴设备的发展提供了强有力的支持. 纤维状超级电容器的主要缺点是受纤维的表面积、 体积等的限制,总电容较小,需要多个器件集成在 一起, 与织物相结合或者直接编织成储能织物[111].

薄膜状超级电容器的二维平面结构可以将多种功能集成在一起,比如超薄^[112]、透明^[113]、变色^[114]、 传感^[73]、自供电^[47]等,制得多功能性薄膜状超级 电容器,从而满足多种功能的要求.纤维状超级电 容器可以与纤维状能量转换器件和其他纤维状储 能器件共享1根纤维电极,将其集成为一个器件, 以同时实现自供电、高能量密度和高功率密度^[115–118]. 当然,也可以将纤维状超级电容器自身通过串联或 并联连接在一起以提高输出电压或电流,满足能量 需求^[93,119].

弹性与柔性是两个相似而又不同的概念,弹性 好不代表柔性也好,比如螺旋结构的不锈钢丝^[41], 虽然可拉伸,但柔性不好;同时柔性好也并不表示 弹性好,比如平纹机织物,具有很好的柔性,但几 乎没有弹性.大多数可拉伸超级电容器,包括纤维 状超级电容器和薄膜状超级电容器,既具有好的弹 性,也具有好的柔性.弹性是指器件的形变能力, 可以用拉伸率和循环拉伸/释放次数来衡量.拉伸 率越大,可循环拉伸/释放次数越多,弹性越好.柔 性是器件在不规则和复杂表面的贴伏能力,比如皮 肤表面、关节处等,可以用弯曲半径和弯曲次数来 表征,弯曲半径越小,可弯曲次数越多,柔性越好.

3.4 多功能可拉伸超级电容器

可拉伸超级电容器为下一代便携式、穿戴式、 可植入式能源设备提供了广泛应用的可能性.对于 可穿戴设备的应用来说,一些其他的功能也是必不可少的,比如自供电、可传感、透明、超薄超轻、自愈合等.近年来,研究人员已经多次尝试将多种功能集成到可拉伸超级电容器系统中.

研究人员已经成功地将能量收集器与可拉伸 超级电容器结合起来,形成了自供电系统.如图 8(a) 所示[47],研究者们可以直接从生物液体(如眼泪、 血液、组织液和汗液)的反应中产生电能,将生物 能源转化为电能,并将电能储存在超级电容器中, 为电子设备提供可持续的能源. 基于可拉伸织物的 能量收集和能量存储设备成功地集成在一块织物 上制造多个复杂的不同功能组件, 而又不影响单个 设备的性能或织物的灵活性. 它不但能提供 252 mW/cm² 的高功率密度, 而且具有优异的拉伸 率和长期稳定性. 如图 4(c) 所示^[71], 使用涂有 PEDOT:PSS 的碳纤维制作了柔性纱线超级电容 器.所得的纱线超级电容器本身并无可拉伸性,通 过纬编技术织入摩擦电纳米发电机 (TENG) 织物 后,其可拉伸性达到100%.在这种情况下,能量收 集器和储能超级电容器结合在一起,构成了可拉伸 的自供电织物系统.

将传感器与可拉伸超级电容集成在一起也是 研究方向之一,用超级电容器直接为仅需很少的能 量即可工作的传感器件进行供电^[4]. Park 等^[73]报 道了一种可动态拉伸的高性能超级电容器,用于为 一体化纺织系统中的集成传感器供电,以检测各种 生物信号.采用 MWCNT/MoO₃ 纳米复合电极和 非水系凝胶电解质制备的超级电容器,沿织物的运 动方向,在动态和静态变形下均表现出稳定优异的 电化学性能.沿织物侧边方向制作的应变传感器, 在施加 60% 应变情况下,灵敏度高达 46.3,响应时 间 50 ms,在拉伸/释放 10000 次循环过程中具有 很高的稳定性.最后,将超级电容和应变传感器通 过液体金属互连集成到一体化的纺织系统中,传感 器由超级电容中储存的能量供电 (图 8(b)).

透明是许多最近报道的另一个吸引人的特性, 主要应用于柔性显示器等领域.这些透明电极被用 来代替传统的基于 ITO 的刚性电极.此外,透明可 拉伸超级电容器在实际应用中可以实现隐形可穿 戴电子系统.正如前面关于材料选择和结构设计的 章节中提到的,许多可拉伸超级电容器除了可拉伸 性外,还同时实现了透明性,包括基于碳和金属材 料的可拉伸超级电容器^[35,50,61].如图 8(c)所示,通 过金属纳米线,包括银纳米线或镀金银纳米线网 络,也被构造成透明网络,作为具有良好透光率和 机械可拉伸性的透明可拉伸电极^[87].通过层压碳 材料制备的可拉伸超级电容器也能提供优异的光 学透明度和机械拉伸性能 (图 8(d))^[50,120].文献中



图 8 可拉伸超级电容器的多功能性 (a) 自供电^[47]; (b) 传感^[73]; (c), (d) 透明^[87,120] Fig. 8. Multifunction stretchable supercapacitors: (a) Self-powered^[47]; (b) sensing^[73]; (c), (d) transparent^[87,120].



图 9 可拉伸超级电容器的多功能性 (a)—(e) 超薄^[112]; (f) 自愈合^[90] Fig. 9. Multifunction stretchable supercapacitors: (a)–(e) ultrathin^[112]; (f) self-healing^[90].

还有通过水凝胶制备透明电极的报道[121].

为了满足可拉伸超级电容器与人体皮肤的一 致性要求,超薄是其基本参数之一.如图 9(a)— 图 9(e)所示,研究人员利用超薄 CNT 薄膜沉积在 导电 PEDOT 上制备出厚度仅有 1 μm 的电极.所 构建的超级电容器可以完美地附着在人体皮肤上, 同时在变形条件下保持结构和电化学性能^[112].

自愈性作为一种显著的功能,近年来已被纳入可拉伸超级电容器系统中.如图 9(f)所示,以自愈合聚合物 (PU)为外壳包裹制备的螺旋纤维状可拉伸超级电容器,在第三次愈合后可以保持其原有电容的 54.2%^[90].此外,超拉伸乙烯基纳米二氧化硅杂化增强水凝胶聚电解质通过氢键交联具有更好的自愈性,也可用于构建自愈合可拉伸超级电容器.所得到的超级电容器在经过 20 次的断裂/愈合循环后,仍能保持良好的电化学性能,其拉伸性能可达 600%^[122].

4 高弹性凝胶电解质

可拉伸超级电容器通常由可拉伸的电极和电 解液组成.可拉伸水凝胶电解液是可拉伸超级电容 器的重要组成部分,通常在拉伸一次后就会产生非 常大的应变残留.这意味着所报道的可拉伸超级电容器装置在经过几个拉伸周期后会变得越来越长,并迅速失去其可拉伸性^[123].普通的水凝胶电解质通常通过氢键交联,这是一种弱相互作用.而且,水凝胶中所含的高水分和盐份,是获得高离子电导率所必需的,这进一步放松了链网,破坏了其机械稳定性^[124,125].

Zhi 等^[126] 制备了具有高弹性和可逆拉伸性能 的琼脂/疏水缔合聚丙烯酰胺 (HPAAm) 双网络水 凝胶和纯聚吡咯 (PPy) 膜, 制备了全聚合物基底 超级电容器.固体电解质具有较高的弹性和延展 性.琼脂/HPAAm 双网络水凝胶是指由琼脂和聚 丙烯酰胺制成的水凝胶,其中氢键缔合的琼脂凝胶 为第一网络,疏水缔合的聚丙烯酰胺凝胶为第二网 络.高弹性双网络赋予了水凝胶电解液优越的可逆 拉伸性,它可以在大的拉伸变形中迅速恢复其原始 长度,而其残余变形几乎可以忽略不计 (图 10(a)).

为了证实研制的琼脂/HPAAm 双网络水凝胶 具有优越的弹性,进行了一系列拉伸实验.如图 10(b) 所示,一个4 cm 长的水凝胶样品被拉伸到不同的 拉伸倍数,从 100% 到 500%,拉伸 30 个周期.在 100% 应变下,琼脂/HPAAm 双网络水凝胶恢复 快,几乎没有残留变形.



图 10 高弹性凝胶电解质 (a), (b) 琼脂/HPAAm 双网络水凝胶^[126]; (c) H₃PO₄-聚乙烯醇 (PVA) 聚合物凝胶电解质^[105] Fig. 10. (a) Illustration of the preparation of Agar/HPAAm double-net hydrogel; (b) the recovery performance of Agar/HPAAm hydrogel and Agar/PAAm hydrogel under different stretching conditions^[126]; (c) schematic configuration of the intrinsically stretchable supercapacitor using highly stretchable gel electrolyte^[105].

Zhao 等^[105] 报告了一种高度可拉伸的 H₃PO₄-聚乙烯醇 (PVA) 聚合物凝胶电解质.通过优化聚 合物分子量及其与 H₃PO₄ 的重量比,获得了具有 优异电导率和机械性能的凝胶电解质.电解质的 电导率为 3.4×10^{-3} S/cm,断裂伸长率可达 410%, 其机械强度为 2 MPa,杨氏模量为 1 MPa,在 100% 应变下循环拉伸 1000 次后,表现出 5% 较小 的塑性变形.作者利用具有波浪结构的聚吡咯电极 和凝胶电解质组装得到了可拉伸超级电容器,该器 件在应变 30% 情况下,循环拉伸 1000 次后仍能保 持初始电容的 81%(图 10(c)).

5 总结和展望

超级电容器作为一个新兴的、令人兴奋的研究 领域,如何使其在形变状态下具有耐久性和高性能 的问题引起了人们极大的兴趣.形变模式多种多 样,如折叠、扭转和拉伸等.在不同的形变模式中, 可拉伸性是要求最高、最具挑战性的.

可拉伸超级电容器可能成为未来柔性电子系 统中不可或缺的元件.可拉伸电极的制备是组装可 拉伸超级电容器的关键.本文深入讨论了可拉伸电

极的制备方法. 方法之一是选择弹性聚合物为基 底,包括聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚氨酯 (PU)、 热塑性共聚酯 (Ecoflex) 等, 制备具备本征可拉伸 性能的电极材料. 这种方法制得的电极具有优异的 拉伸性及拉伸回复性,缺点是受材料本身的限制, 而且器件的电导率和能量密度较低. 另一种方法是 通过可拉伸结构的设计,使本身不具备拉伸性能的 材料实现可拉伸性,常用的结构包括螺旋结构、波 浪结构、网状结构、织物结构和蛇形结构等. 这种 方法是一种通用的策略,不受材料限制,能够更大 限度地利用材料的能量密度和功率密度,但其拉伸 回复性和拉伸循环稳定性较差. 将上述两种能够实 现可拉伸性的元素 (弹性聚合物和可拉伸结构)结 合在一起,制得的可拉伸复合电极,结合了两种方 法的优点,是未来研究方向之一.另外,电解质也 是制造可拉伸超级电容器必不可少的部分.目前使 用的电解质主要是聚乙烯醇 (PVA) 基凝胶电解 质,其拉伸性较差.一些令人印象深刻的具有高弹 性的电解质已经被开发出来.

在过去的几年里,可拉伸超级电容器已经成为 一个充满活力的前沿研究领域.到目前为止,研究 人员已经提出了各种设计来实现可拉伸超级电容 器的制备.为了更好地发展这个领域并加快推进其 实际应用,我们认为,仍有以下四个方面的挑战需 要解决.

1) 统一可拉伸超级电容器的性能表征标准. 作为储能器件的超级电容器,其电容性能应该被详 细列出,并与相近的工作进行比较.除了电容性能 外,还应该对其机械性能以及机械变形后的电容稳 定性进行测试. 但从表 1-表 3 中可以看出, 有些 作者并没有详细罗列全部的性能指标. 可拉伸超级 电容器的形状多样,结构差别较大,通常情况下较 简单的能量/功率密度指标要根据应用条件以体 积、质量、面积甚至是长度衡量,标准繁多.再考虑 封装工艺的影响,器件形状以及可拉伸性程度的不 同,可拉伸超级电容器的综合性能目前难于进行统 一描述和比较.因此构建统一研究、表征的标准可 能是以后需要重点关注的内容. 我们认为可拉伸超 级电容器的性能表征包括两部分:电容性能部分和 拉伸性能部分. 电容性能应该包括但不仅限于以下 重要指标:活性材料单位负载量、长度/面积/体积/ 质量比电容、充放电循环稳定性、能量密度、功率 密度等. 拉伸性能应该包括但不仅限于以下重要指 标:极限拉伸率、可拉伸循环次数、一定拉伸率和 拉伸循环次数后的电容性能稳定性等. 在表征电容 稳定性时应尽量给出详细的数据并保持一致.虽然 拉伸率很难保持一致,但在拉伸循环次数上可以统 一,比如1000次.

2) 提高可拉伸超级电容器的能量密度. 理想 的可拉伸器件不仅要具备良好的可拉伸性, 更要具 备长的循环寿命与良好的能量密度以及功率密度, 特别是能量密度. 超级电容器与电池相比, 其能量 密度低是不争的事实, 因此, 提高可拉伸超级电容 器的能量密度是一个永恒的主题. 目前来看, 可以 从以下方面着力: 通过发展新型弹性材料或者对现 有的材料进行改造, 尽量减少对聚合物弹性基底的 使用; 研制更高容量的活性材料, 与可拉伸器件进 行掺杂, 协调好电化学性能与可拉伸性能之间的关 系; 进一步改进电极材料的电导率、实际动态变形 下的机械稳定性以及不同材料的合理组合等.

3) 对可拉伸超级电容器的可穿戴性进行研究. 可穿戴电子领域是可拉伸超级电容器的应用场景, 可穿戴性是设计可拉伸储能设备的核心问题.因此,需要就可穿戴面临的核心挑战进行研究.舒适 性、毒性、阻燃性、机械稳定性、拉伸性、耐磨性、 透湿性、疲劳寿命、质量密度、导热性和润湿性等 是需要考虑的一些基本因素. 纺织工业已经制定了 综合标准来评定纺织产品的穿着舒适性^[127]. 可拉 伸超级电容器可能必须通过类似的测试或建立新 的标准, 以被人们接受. 可穿戴性要求对实际电容 器的设计有重要的限制. 例如, 任何含有腐蚀性液 体电解质的设备都存在严重的安全隐患. 聚合物凝 胶电解质也不是完全安全的, 一些聚合物凝胶电解 质含有腐蚀性的酸. 此外, 本文介绍的二维薄膜状 超级电容器大多是不透气的, 当它们直接与皮肤接 触时会引起穿着不舒适. 同样值得注意的是, 对于 超级电容器在日常磨损条件下的疲劳寿命研究较 少. 要制造出真正可穿戴的超级电容器, 仍然需要 进行大量的研究工作.

4) 开发集多种功能于一身的可拉伸超级电容器. 对于可拉伸超级电容器的实际应用, 许多其他功能也是必不可少的, 例如自供电、传感、超薄、透明、自愈合等功能. 这些附加功能可以帮助储能设备找到独特的应用并创造新的市场. 但是, 额外的功能不应该严重地减少能量密度和功率密度, 正如最近一篇关于非传统储能器件的综述^[128] 所述, 超级电容器的主要功能仍然是储能. 新的研究应该在储能功能和附加功能之间找到合适的平衡. 显然, 为实现可拉伸超级电容器的广泛实际应用, 许多令人兴奋的挑战仍然在等待着我们.

参考文献

- [1] Wang X, Liu Z, Zhang T 2017 Small 13 1602790
- [2] Heo J S, Eom J, Kim Y H, Park S K 2018 Small 14 1703034
- [3] Weng W, Chen P, He S, Sun X, Peng H 2016 Angew. Chem. Int. Ed. 55 6140
- [4] Wu X, Peng H 2019 Sci. Bull. 64 634
- [5] Jung S, Lee J, Hyeon T, Lee M, Kim D H 2014 Adv. Mater.
 26 6329
- [6] Zhai S, Karahan H E, Wei L, Qian Q, Harris A T, Minett A I, Ramakrishna S, Ng A K, Chen Y 2016 *Energy Storage Mater.* 3 123
- [7] Chen X, Villa N S, Zhuang Y, Chen L, Wang T, Li Z, Kong T 2019 Adv. Energy Mater. 10 1902769
- [8] Huang Y, Zhi C 2017 J. Phys. D: Appl. Phys. 50 273001
- [9] Wang Y, Ding Y, Guo X, Yu G 2019 Nano Res. 12 1978
- [10] Shao Y, El Kady M F, Sun J, Li Y, Zhang Q, Zhu M, Wang H, Dunn B, Kaner R B 2018 Chem. Rev. 118 9233
- [11] Wang K, Wu H, Meng Y, Wei Z 2014 Small 10 14
- [12] Wang Y, Song Y, Xia Y 2016 Chem. Soc. Rev. 45 5925
- [13] Lu X, Yu M, Wang G, Tong Y, Li Y 2014 Energy Environ. Sci. 7 2160
- [14] Liu J, Wang J, Xu C, Jiang H, Li C, Zhang L, Lin J, Shen Z X 2018 Adv. Sci. 5 1700322

- [15] An T, Cheng W 2018 J. Mater. Chem. A 6 15478
- [16] Wen L, Li F, Cheng H M 2016 Adv. Mater. 28 4306
- [17] Liu L, Yu Y, Yan C, Li K, Zheng Z 2015 Nat. Commun. 6 7260
- [18] Molina J, Fernández J, Inés J C, del Río A I, Bonastre J, Cases F 2013 *Electrochim. Acta* 93 44
- [19] Sun H, Xie S, Li Y, Jiang Y, Sun X, Wang B, Peng H 2016 Adv. Mater. 28 8431
- [20] Yang Y, Huang Q, Niu L, Wang D, Yan C, She Y, Zheng Z 2017 Adv. Mater. 29 1606679
- [21] Zhang Z, Wang L, Li Y, Wang Y, Zhang J, Guan G, Pan Z, Zheng G, Peng H 2017 Adv. Energy Mater. 7 1601814
- [22] Wang C, Hu K, Li W, Wang H, Li H, Zou Y, Zhao C, Li Z, Yu M, Tan P, Li Z 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 34302
- [23] Jost K, Stenger D, Perez C R, McDonough J K, Lian K, Gogotsi Y, Dion G 2013 Energy Environ. Sci. 6 2698
- [24] Cao J, Li X, Wang Y, Walsh F C, Ouyang J, Jia D, Zhou Y 2015 J. Power Sources 293 657
- [25] Zhi M, Xiang C, Li J, Li M, Wu N 2013 Nanoscale 5 72
- [26] Gao Y P, Huang K J 2017 Chem. Asian J. 12 1969
- [27] Yu D, Qian Q, Wei L, Jiang W, Goh K, Wei J, Zhang J, Chen Y 2015 Chem. Soc. Rev. 44 647
- [28] Zeng W, Zhang G, Wu X, Zhang K, Zhang H, Hou S, Li C, Wang T, Duan H 2015 J. Mater. Chem. A 3 24033
- [29] Huang Y, Huang Y, Meng W, Zhu M, Xue H, Lee C, Zhi C 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 2569
- [30] Gong W, Fugetsu B, Wang Z, Sakata I, Su L, Zhang X, Ogata H, Li M, Wang C, Li J, Ortiz Medina J, Terrones M, Endo M 2018 Comm. Chem. 1 16
- [31] Nie W, Liu L, Li Q, Zhang S, Hu J, Yang X, Ding X 2019 RSC Adv. 9 19180
- [32] Xinping H, Bo G, Guibao W, Jiatong W, Chun Z 2013 *Electrochim. Acta* 111 210
- [33] Liu X, Wu Z, Yin Y 2017 Chem. Eng. J. 323 330
- [34] Wang X, Yan C, Yan J, Sumboja A, Lee P S 2015 Nano Energy 11 765
- [35] Lamberti A, Clerici F, Fontana M, Scaltrito L 2016 Adv. Energy Mater. 6 1600050
- [36] Qi R, Nie J, Liu M, Xia M, Lu X 2018 Nanoscale 10 7719
- [37] Yue B, Wang C, Ding X, Wallace G G 2012 Electrochim. Acta 68 18
- [38] Ding Y, Xu W, Wang W, Fong H, Zhu Z 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 30014
- [39] He Z, Zhou G, Byun J H, Lee S K, Um M K, Park B, Kim T, Lee S B, Chou T W 2019 Nanoscale 11 5884
- [40] Souri H, Bhattacharyya D 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 20845
- [41] Chu X, Zhang H, Su H, Liu F, Gu B, Huang H, Zhang H, Deng W, Zheng X, Yang W 2018 *Chem. Eng. J.* 349 168
- [42] Shang Y, Wang C, He X, Li J, Peng Q, Shi E, Wang R, Du S, Cao A, Li Y 2015 Nano Energy 12 401
- [43] Chen C, Cao J, Wang X, Lu Q, Han M, Wang Q, Dai H, Niu Z, Chen J, Xie S 2017 Nano Energy 42 187
- [44] Pu J, Wang X, Xu R, Komvopoulos K 2016 ACS Nano 10 9306
- [45] He S, Qiu L, Wang L, Cao J, Xie S, Gao Q, Zhang Z, Zhang J, Wang B, Peng H 2016 J. Mater. Chem. A 4 14968
- [46] Huang Y, Tao J, Meng W, Zhu M, Huang Y, Fu Y, Gao Y, Zhi C 2015 Nano Energy 11 518
- [47] Lv J, Jeerapan I, Tehrani F, Yin L, Silva-Lopez C A, Jang J H, Joshuia D, Shah R, Liang Y, Xie L, Soto F, Chen C, Karshalev E, Kong C, Yang Z, Wang J 2018 *Energy*

Environ. Sci. 11 3431

- [48] Zhang Y, Wang S, Li X, Fan J A, Xu S, Song Y M, Choi K J, Yeo W H, Lee W, Nazaar S N, Lu B, Yin L, Hwang K C, Rogers J A, Huang Y 2014 Adv. Funct. Mater. 24 2028
- [49] Xu S, Zhang Y, Cho J, Lee J, Huang X, Jia L, Fan J A, Su Y, Su J, Zhang H, Cheng H, Lu B, Yu C, Chuang C, Kim T I, Song T, Shigeta K, Kang S, Dagdeviren C, Petrov I, Braun P V, Huang Y, Paik U, Rogers J A 2013 Nat. Commun. 4 1543
- [50] Gilshteyn E P, Kallio T, Kanninen P, Fedorovskaya E O, Anisimov A S, Nasibulin A G 2016 RSC Adv. 6 93915
- [51] Gilshteyn E P, Amanbayev D, Anisimov A S, Kallio T, Nasibulin A G 2017 Sci. Rep. 7 17449
- [52] Yoon J, Lee J, Hur J 2018 Nanomaterials 8 541
- [53] Zhu Y, Li N, Lv T, Yao Y, Peng H, Shi J, Cao S, Chen T 2018 J. Mater. Chem. A 6 941
- [54] Lee J H, Jeong Y R, Lee G, Jin S W, Lee Y H, Hong S Y, Park H, Kim J W, Lee S S, Ha J S 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 28027
- [55] Yang Z, Deng J, Chen X, Ren J, Peng H 2013 Angew. Chem. Int. Ed. 52 13453
- [56] Wang X, Yang C, Jin J, Li X, Cheng Q, Wang G 2018 J. Mater. Chem. A 6 4432
- [57] Li L, Lou Z, Han W, Chen D, Jiang K, Shen G 2017 Adv. Mater. Tech. 2 1600282
- [58] Shi M, Yang C, Song X, Liu J, Zhao L, Zhang P, Gao L 2017 Chem. Eng. J. 322 538
- [59] Lee Y, Chae S, Park H, Kim J, Jeong S H 2020 Chem. Eng. J. 382 122798
- [60] Li K, Huang Y, Liu J, Sarfraz M, Agboola P O, Shakir I, Xu Y 2018 J. Mater. Chem. A 6 1802
- [61] Huang Y, Hu H, Huang Y, Zhu M, Meng W, Liu C, Pei Z, Hao C, Wang Z, Zhi C 2015 ACS Nano 9 4766
- [62] Gu T, Wei B 2016 J. Mater. Chem. A 4 12289
- [63] Jost K, Dion G, Gogotsi Y 2014 J. Mater. Chem. A 2 10776
- [64] Guo K, Wang X, Hu L, Zhai T, Li H, Yu N 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 19820
- [65] Yu J, Lu W, Smith J P, Booksh K S, Meng L, Huang Y, Li Q, Byun J H, Oh Y, Yan Y, Chou T W 2017 Adv. Energy Mater. 7 1600976
- [66] Zhang Y, Bai W, Cheng X, Ren J, Weng W, Chen P, Fang X, Zhang Z, Peng H 2014 Angew. Chem. Int. Ed. 53 14564
- [67] Tang Q, Chen M, Yang C, Wang W, Bao H, Wang G 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 15303
- [68] Xie Y, Liu Y, Zhao Y, Tsang Y H, Lau S P, Huang H, Chai Y 2014 J. Mater. Chem. A 2 9142
- [69] Liu L, Tian Q, Yao W, Li M, Li Y, Wu W 2018 J. Power Sources 397 59
- [70] Yun T G, Hwang B, Kim D, Hyun S, Han S M 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 9228
- [71] Dong K, Wang Y C, Deng J, Dai Y, Zhang S L, Zou H, Gu B, Sun B, Wang Z L 2017 ACS Nano 11 9490
- [72] Hu L, Pasta M, Mantia F L, Cui L, Jeong S, Deshazer H D, Choi J W, Han S M, Cui Y 2010 Nano Lett. 10 708
- [73] Park H, Kim J W, Hong S Y, Lee G, Lee H, Song C, Keum K, Jeong Y R, Jin S W, Kim D S, Ha J S 2019 ACS Nano 13 10469
- [74] Yun J, Song C, Lee H, Park H, Jeong Y R, Kim J W, Jin S W, Oh S Y, Sun L, Zi G, Ha J S 2018 Nano Energy 49 644
- [75] Kim D, Shin G, Kang Y, Kim W, Ha J 2013 ACS Nano 7 7975
- [76] Lv Z, Tang Y, Zhu Z, Wei J, Li W, Xia H, Jiang Y, Liu Z, Luo Y, Ge X, Zhang Y, Wang R, Zhang W, Loh X J, Chen

X 2018 Adv. Mater. $\mathbf{30}$ e1805468

- [77] Guo F M, Xu R Q, Cui X, Zhang L, Wang K L, Yao Y W, Wei J Q 2016 J. Mater. Chem. A 4 9311
- [78] Lv Z, Luo Y, Tang Y, Wei J, Zhu Z, Zhou X, Li W, Zeng Y, Zhang W, Zhang Y, Qi D, Pan S, Loh X J, Chen X 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704531
- [79] Ren D, Dong L, Wang J, Ma X, Xu C, Kang F 2018 Chem. Select. 3 4179
- [80] Ren J, Ren R P, Lv Y K 2018 Chem. Eng. J. 349 111
- [81] Shao G, Yu R, Zhang X, Chen X, He F, Zhao X, Chen N, Ye M, Liu X 2020 Adv. Funct. Mater. 2003151
- [82] Chen X, Lin H, Chen P, Guan G, Deng J, Peng H 2014 Adv. Mater. 26 4444
- [83] Zhang N, Zhou W, Zhang Q, Luan P, Cai L, Yang F, Zhang X, Fan Q, Zhou W, Xiao Z, Gu X, Chen H, Li K, Xiao S, Wang Y, Liu H, Xie S 2015 *Nanoscale* 7 12492
- [84] Chen Y, Xu B, Wen J, Gong J, Hua T, Kan C W, Deng J 2018 Small 14 e1704373
- [85] Zhang N, Luan P, Zhou W, Zhang Q, Cai L, Zhang X, Zhou W, Fan Q, Yang F, Zhao D, Wang Y, Xie S 2014 Nano Res. 7 1680
- [86] Li H, Ding Y, Ha H, Shi Y, Peng L, Zhang X, Ellison C J, Yu G 2017 Adv. Mater. 29 1700898
- [87] Moon H, Lee H, Kwon J, Suh Y D, Kim D K, Ha I, Yeo J, Hong S, Ko S H 2017 *Sci. Rep.* **7** 41981
- [88] Sun J, Huang Y, Fu C, Wang Z, Huang Y, Zhu M, Zhi C, Hu H 2016 *Nano Energy* 27 230
- [89] Zhou G, Kim N R, Chun S E, Lee W, Um M K, Chou T W, Islam M F, Byun J H, Oh Y 2018 Carbon 130 137
- [90] Wang S, Liu N, Su J, Li L, Long F, Zou Z, Jiang X, Gao Y 2017 ACS Nano 11 2066
- [91] Choi C, Lee J M, Kim S H, Kim S J, Di J, Baughman R H 2016 Nano Lett. 16 7677
- [92] Kim K J, Lee J A, Lima M D, Baughman R H, Kim S J 2016 RSC Adv. 6 24756
- [93] Wang Z, Cheng J, Guan Q, Huang H, Li Y, Zhou J, Ni W, Wang B, He S, Peng H 2018 Nano Energy 45 210
- [94] Xu J, Ding J, Zhou X, Zhang Y, Zhu W, Liu Z, Ge S, Yuan N, Fang S, Baughman R H 2017 J. Power Sources 340 302
- [95] Zhang Q, Sun J, Pan Z, Zhang J, Zhao J, Wang X, Zhang C, Yao Y, Lu W, Li Q, Zhang Y, Zhang Z 2017 Nano Energy 39 219
- [96] Choi C, Kim J H, Sim H J, Di J, Baughman R H, Kim S J 2016 Adv. Energy Mater. 7 1602021
- [97] Zang X, Zhu M, Li X, Li X, Zhen Z, Lao J, Wang K, Kang F, Wei B, Zhu H 2015 Nano Energy 15 83
- [98] Yu C, Masarapu C, Rong J, Wei B, Jiang H 2009 Adv. Mater. 21 4793
- [99] Chen C, Qin H, Cong H, Yu S 2019 Adv. Mater. **31** 1900573
- [100] Zheng X, Zhou X, Xu J, Zou L, Nie W, Hu X, Dai S, Qiu Y, Yuan N 2020 J. Mater. Sci. 55 8251
- [101] Li X, Gu T, Wei B 2012 Nano Lett. 12 6366

- [102] Zang J, Cao C, Feng Y, Liu J, Zhao X 2014 Sci. Rep. 4 6492
 [103] Zhao C, Jia X, Shu K, Yu C, Min Y, Wang C 2020 Electrochim. Acta 343 136099
- [104] Jeong H 2020 Carbon Lett. **30** 55
- [105] Zhao C, Wang C, Yue Z, Shu K, Wallace G G 2013 ACS Appl. Mater. Interfaces 5 9008
- [106] Chen T, Peng H, Durstock M, Dai L 2014 Sci. Rep. 4 3612
- [107] Hong S, Yoon J, Jin S, Lim Y, Lee S, Zi G, Ha J 2014 ACS Nano 8 8844
- [108] Park S, Thangavel G, Parida K, Li S, Lee P 2019 Adv. Mater. 31 1805536
- [109] Qi D, Liu Z, Liu Y, Leow W, Zhu B, Yang H, Yu J, Wang W, Wang H, Yin S, Chen X 2015 Adv. Mater. 27 5559
- [110] Lee J, Kim W, Kim W 2014 ACS Appl. Mater. Interfaces 6 13578
- [111] Fu X, Li Z, Xu L, Liao M, Sun H, Xie S, Sun X, Wang B, Peng H 2019 Sci. China Mater. 62 955
- [112] Luan P, Zhang N, Zhou W, Niu Z, Zhang Q, Cai L, Zhang X, Yang F, Fan Q, Zhou W, Xiao Z, Gu X, Chen H, Li K, Xiao S, Wang Y, Liu H, Xie S 2016 Adv. Funct. Mater. 26 8178
- [113] Lee H, Hong S, Lee J, Suh Y D, Kwon J, Moon H, Kim H, Yeo J, Ko S H 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 15449
- [114] Yun T, Park M, Kim D, Kim D, Cheong J, Bae J, Han S, Kim D 2019 ACS Nano 13 3141
- [115] Fu Y, Wu H, Ye S, Cai X, Yu X, Hou S, Kafafy H, Zou D 2013 Energy Environ. Sci. 6 805
- [116] Liao M, Ye L, Zhang Y, Chen T, Peng H 2019 Adv. Electron. Mater. 5 1800456
- [117] Sun H, Zhang Y, Zhang J, Sun X, Peng H 2017 Nat. Rev. Mater. 2 17023
- [118] Zhang Y, Zhao Y, Ren J, Weng W, Peng H 2016 Adv. Mater. 28 4524
- [119] Hong Y, Cheng X, Liu G, Hong D, He S, Wang B, Sun X, Peng H 2019 Chin. J. Polym. Sci. 37 737
- [120] Xu P, Kang J, Choi J, Suhr J, Yu J, Li F, Byun J, Kim B, Chou T 2014 ACS Nano 8 9437
- [121] Hao G, Hippauf F, Oschatz M, Wisser F, Leifert A, Nickel W, Noroega N, Zheng Z, Kaskel S 2014 ACS Nano 8 7138
- [122] Huang Y, Zhong M, Huang Y, Zhu M, Pei Z, Wang Z, Xue Q, Xie X, Zhi C 2015 *Nat. Commun.* 6 10310
- [123] Zhao Y, Chen S, Hu J, Yu J, Feng G, Yang B, Li C, Zhao N, Zhu C, Xu J 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 19323
- [124] Li P, Jin Z, Peng L, Zhao F, Xiao D, Jin Y, Yu G 2018 Adv. Mater. **30** e1800124
- [125] Guo Y, Zheng K, Wan P 2018 Small 14 e1704497
- [126] Wang Y, Chen F, Liu Z, Tang Z, Yang Q, Zhao Y, Du S, Chen Q, Zhi C 2019 Angew. Chem. Int. Ed. 58 15707
- [127] Textile Standards, ASTM International https://www.astm. org/Standards/textile-standards.html [2020-6-30]
- [128] Vlad A, Singh N, Galande C, Ajayan P M 2015 Adv. Energy Mater. 5 1402115

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Stretchable supercapacitors: Electrodes, electrolytes, and devices^{*}

Shao Guang-Wei¹⁾²⁾ Guo Shan-Shan¹⁾ Yu Rui^{2)†} Chen Nan-Liang^{1)‡} Ye Mei-Dan^{2)††} Liu Xiang-Yang^{3)‡‡}

1) (Shanghai Collaborative Innovation Center for High Performance fiber composites, Engineering Research Center of Technical

Textile, Ministry of Education, College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

2) (Research Institute for Biomimetics and Soft Matter, College of Physical Science and

Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

3) (Faculty of Science, National University of Singapore, Singapore 119077, Singapore)

(Received 10 June 2020; revised manuscript received 10 July 2020)

Abstract

Stretchable supercapacitors have received more and more attention due to their potential applications in wearable electronics and health monitoring. The stretchable supercapacitors have not only the advantages of high power density, long cycle life, safety and low cost of ordinary supercapacitor, but also good flexibility and stretchability to integrate well with wearable system. In this review, according to the structures of supercapacitors, the methods of preparing stretchable electrodes/devices reported in the literature are categorized and analyzed. We particularly highlight the key findings of creating stretchable electrodes/devices, which include elastic polymer substrates, tensile structure design and elastic polymer + tensile structure. In addition, the research progress of multi-functional stretchable supercapacitors and high elastic gel electrolytes are discussed. Finally, the challenges to the future development of the stretchable supercapacitors for wide practical applications.

Keywords: supercapacitor, stretchable, electrode, electrolyte

 $\textbf{PACS: } 88.80.fh, \, 82.45.Fk, \, 82.35.Rs, \, 81.05.-t$

DOI: 10.7498/aps.69.20200881

^{*} Project supported by the Fundamental Research Fund for the Central Universities: The Graduate Student Innovation Fund of Donghua University, China (Grant No. CUSF-DH-D-2019046).

[†] Corresponding author. E-mail: yurui@xmu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: nlch@dhu.edu.cn

 $[\]dagger\dagger$ Corresponding author. E-mail: <code>mdye@xmu.edu.cn</code>

^{‡‡} Corresponding author. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg







Institute of Physics, CAS

基于水热法制备三氧化钼纳米片的人工突触器件

郭科鑫 于海洋 韩弘 卫欢欢 龚江东 刘璐 黄茜 高清运 徐文涛

Artificial synapse based on MoO₃ nanosheets prepared by hydrothermal synthesis

Guo Ke-Xin Yu Hai-Yang Han Hong Wei Huan-Huan Gong Jiang-Dong Liu Lu Huang Qian Gao Qing-Yun Xu Wen-Tao

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 238501 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200928 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200928 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于二维材料MXene的仿神经突触忆阻器的制备和长/短时程突触可塑性的实现

Fabrication of synaptic memristor based on two-dimensional material MXene and realization of both long-term and short-term plasticity

物理学报. 2019, 68(9): 098501 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182306

新型忆阻器神经形态电路的设计及其在条件反射行为中的应用

Design of novel memristor-based neuromorphic circuit and its application in classical conditioning 物理学报. 2019, 68(23): 238501 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191023

四方相多铁BiMnO3电控磁性的理论研究

Theoretical study on magnetoelectric effect in multiferroic tetragonal BiMnO3 物理学报. 2018, 67(15): 157511 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180946

基于抑制性突触可塑性的神经元放电率自稳态机制 Neural firing rate homeostasis via inhibitory synaptic plasticity 物理学报. 2019. 68(7): 078701 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182234

氧化物基忆阻型神经突触器件

Oxide-based memristive neuromorphic synaptic devices 物理学报. 2019, 68(16): 168504 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191262

层状氧化钼的电子结构、磁和光学性质第一原理研究

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of laminated molybdenum oxides 物理学报. 2019, 68(5): 057101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181962

^{专题:柔性电子} 基于水热法制备三氧化钼纳米片的人工突触器件*

郭科鑫 于海洋 韩弘 卫欢欢 龚江东 刘璐 黄茜 高清运 徐文涛[↑]

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所,天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室,天津 300350)(2020年6月16日收到;2020年10月26日收到修改稿)

近年来, 在神经形态电子中, 能够模拟突触功能的人工突触器件的研发引起了广泛关注. 本文利用水热 法制备出高比表面积的基于 MoO₃ 纳米片的薄膜, 并将其用于人工突触器件的制备, 成功模拟了如: 突触后 兴奋电流 (EPSC)、双脉冲易化 (PPF)、脉冲持续时间依赖可塑性 (SDDP)、脉冲电压依赖可塑性 (SVDP) 及 脉冲速率依赖可塑性 (SRDP) 等神经突触的重要功能.

关键词:人工突触,水热合成,三氧化钼纳米片,突触可塑性 PACS: 85.35.-p,73.40.Mr,77.22.Ej

DOI: 10.7498/aps.69.20200928

1 引 言

最近,能够并行信息处理的神经形态系统引起 了越来越多的关注^[1-5].由数千亿个神经元与更多 神经突触连接而成的神经形态系统有望应用到人 脑的模拟.突触是神经元之间重要的连接部分,并 且通过释放和接收神经递质来传递信息^[6-8].神经 形态系统可以模拟大脑的学习、认知和计算能力, 以每秒 10¹⁶ 个浮点数的速度处理大量数据^[9].其较 高的计算效率吸引了许多研究者研究人工突触,并 将其应用在未来的人工智能中.突触之间的连接强 度可以通过接收到的信息进行调整.这为人工突触 的学习和计算能力提供了基础^[10-12].

迄今为止,一些材料已经被用作人造突触装置 中的活性层.有机材料,如聚-3已基噻吩(P3HT)^[13], 2,7-二辛基1苯并噻吩[3,2-b]1苯并噻吩(C8-BT-BT)^[9]等.无机氧化物,如氧化锌^[14,15],氧化铟锌 (IZO)^[16],氧化铟镓锌(IGZO)^[17],过渡金属氧化 物[18,19]等. 二维材料, 如石墨烯[20-22], 黑磷[23], 钙 钛矿材料[24]等. 其中过渡金属氧化物因其独特的 层状结构和固有性质使得其在光电水解^[25]、锂离 子电池 [26,27] 及场效应晶体管 [28] 等方面有重要应 用. MoO₃作为典型的过渡金属氧化物,已经在化 学反应和电子器件中得到了广泛地应用,例如:由 纳米 MoO3 和 Al 粉末制备的含能薄膜可以在短时 间内释放大量的能量,在国防和信息安全领域显示 了广泛的前景;同时作为半导体材料也被广泛地应 用于制备人工突触器件中. 在已报道的 MoO₃ 人工 突触器件中, Li 等^[29] 采用机械剥落法制备; Yang 及其团队采用化学气相沉积 (CVD)^[30] 及化学气相 传输 (CVT)^[31] 的方式制备 MoO₃ 活性层,构建两 端及三端人工突触器件; Wang 与其团队^[32] 以脉 冲激光沉积 (PLD) 的方式制备突触器件中的 MoO3 薄膜.本文制备活性层的方法与已报道的方法不 同,以水热法制备 MoO₃ 纳米片活性层并且通过 TiO₂纳米颗粒晶种层来增加 MoO₃ 在衬底 Si 上 的附着性[33,34],制备成本较低,可以通过调控不同

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 广东省重点领域研发项目 (批准号: 2018B030338001)、天津市杰出青年科学基金 (批准号: 19JCJQJC61000)、天津市自然科学 基金 (批准号: 18JCYBJC16000) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 075-63191740, 075-63191745) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wentao@nankai.edu.cn



图 1 (a) 生物神经元及神经突触示意图; (b) 人工突触器件结构示意图; (c) MoO₃ 结构示意图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of biological neurons and synapse; (b) schematic diagram of artificial synapse device; (c) schematic diagram of MoO_3 structure.

的变量从而来调控产物的尺寸及形貌,并且高温高 压的实验环境有利于生长缺陷少、结晶度较好的晶 体.以此方法所制得的纳米材料具有较大的比表面 积,因此可以提供更大的接触面积,有较强的界面 离子作用.并且成功模拟了突触的重要功能,如: 突触后兴奋电流 (EPSC)、双脉冲易化 (PPF)、脉 冲持续时间依赖可塑性 (SDDP)、脉冲电压依赖可 塑性 (SVDP)及脉冲速率依赖可塑性 (SRDP),本 工作可能是神经形态研究领域的重要补充.

2 器件制备

神经元是神经系统的基本结构及机体单位,由 胞体、树突、轴突和突触构成.每个神经元可以有 一或多个树突,可以接受刺激并将兴奋传入细胞 体.每个神经元只有一个轴突,可以把兴奋从胞体 传送到另一个神经元或其他组织.神经突触是神经 元之间传递信号的重要一环,前神经元的神经突触 释放神经递质,经由突触小泡穿过突触间隙传递至 后神经元突触的受体上,完成一次信号的传递,如 图 1(a) 所示.

为了模拟生物突触的结构,设计两端"三明治" 结构用于实现人工突触电子器件.以Au顶电极模 拟突触前膜,高掺杂n型Si衬底模拟突触后膜, MoO₃活性层模拟突触间隙,以溶胶-凝胶法制备 的TiO₂纳米颗粒晶种层来增加MoO₃在衬底Si上 的附着性,通过掺有锂盐的聚环氧乙烷(PEO-Li) 固体电解质来修饰活性层较为粗糙的表面,同时增 大了金属电极与活性层的接触面积,器件结构如 图1(b)所示.MoO₃晶体是以金属钼原子为中心, 氧原子在角边的八面体为基本结构单元,各个结构 单元之间以链相连,相似的链边连接成层,层与层 之间以范德瓦耳斯连接. MoO₃这种特殊的八面体 成链晶体结构使得其具有广延的离子流通和嵌入 通道^[35], 其结构如图 1(c) 所示.

3 实验方法

水热法制备 MoO₃ 活性层具体实验步骤如下: 称量 0.114 g 乙酰丙酮钼粉末和 35 mL 乙酸并混 合,搅拌 2 h 得到黄色透明溶液,在搅拌条件下加 入 2 mL 去离子水,得到浅黄色浑浊的前驱体溶液^[36]. 将长有 TiO₂ 纳米颗粒晶种层的基底以及前驱体溶 液置于 50 mL 反应釜中,于 150 °C 反应 16 h.分 别用乙醇和去离子水冲洗反应后得到的样品,之后 将样品在马弗炉中 500 °C 煅烧 1 h,得到长有 MoO₃ 纳米片的活性层.

4 实验结果与分析

4.1 材料晶体结构以及形貌分析

图 2(a) 给出了 XRD 测试结果与标准 PDF 卡 片对比之后,得出 MoO₃ 纳米材料的特征衍射峰: $2\theta = 12.7^{\circ}, 23.3^{\circ}, 25.6^{\circ}, 27.3^{\circ}, 33.7^{\circ}, 49.2^{\circ}, 51.0^{\circ}, 55.1^{\circ}$ 分别与晶面 (020), (110), (040), (021), (111), (002), (022), (112), (042) 相对应, XRD 衍射曲线 中显示有较强衍射峰——(040) 和 (002), 说明在水 热过程中 MoO₃ 纳米材料的生长具有一定的取向性.

图 2(b) 显示了由 SEM 测量到的 MoO₃纳米 薄膜的表面形貌.测试结果显示薄膜覆盖较为均 匀,且有呈一定规律排列的趋势.同时测试结果显 示薄膜是由宽约 300 nm、长约 1 μm 的片状物质成. MoO₃纳米材料的 N₂吸附/脱附等温线及相应的 Barrett-Joyner-halen(BJH) 测试结果如图 2(c),其 结果表明该纳米材料的比表面积为 11.0380 m²/g, 孔径大小约为 433.798 Å,表明以水热法制备的 MoO₃纳米材料具有较高比表面积并且为无介孔 结构的片状物质.



图 2 (a) MoO₃ 纳米材料 XRD 测试图; (b) MoO₃ 纳米材 料扫描电镜图; (c) MoO₃ 纳米材料的 N₂ 等温吸脱附曲线 Fig. 2. (a) XRD of MoO₃ nanomaterials; (b) scanning electron microscope image of MoO₃ nanomaterials; (c) nitrogen Isothermal absorption and desorption curve of MoO₃ nanomaterials.

4.2 器件突触性能测试分析

突触可塑性是指突触连接强度可以被持续调节的性质, 会随着自身活动的增强或减弱相应的增强或减弱^[37]. 突触可塑性可分为两种: 长程可塑性 (LTP) 和短程可塑性 (STP). STP 往往可以实现 短时程行为、短时程记忆的重要功能,可以在大脑 接收大量刺激信号时过滤掉不重要的信息,是提取 有价值的信息的关键^[38]. EPSC 是突触后膜收到刺 激后短暂去极化所形成的现象,是 STP 的重要表 现之一.

为了在制备的人工突触电子器件上模拟这种 突触兴奋性行为,以顶电极和底电极作为突触前膜 和突触后膜, MoO3 活性层模拟突触间隙. 在底电 极上施加一个恒定的偏置电压 (0.01 V) 作为读取 电压,将幅值为1V的电压施加在顶电极上建立一 个临时的外加电场.外加电压导致了 EPSC 的产 生,器件受到刺激时电流瞬时增加,在刺激消失之 后突触后电流快速衰退恢复至初始状态如图 3(a) 所示. 这一现象的产生可能是在器件受到刺激的瞬 间,固体电解质中的Li+在外加电场的作用下有序 迁移,聚集在 MoO₃ 表面,引起 MoO₃ 中电子的定 向移动从而造成突触后电流的瞬时增加. 消除刺激 之后电荷扩散到其平衡位置,因此电流衰减恢复至 初始状态. 这一现象与生物性神经突触中的 EPSC 现象对应,一旦适当的刺激到达轴突末端并激活 Ca²⁺通道,从突触小泡释放的神经递质会迅速扩散 穿过突触间隙,并与突触后细胞膜上的这些受体结 合,最终产生兴奋性突触后电流^[39].

PPF 也是突触短时可塑性的一个重要表现, 在视觉和听觉系统中接收和解读瞬时消息中至关 重要^[40], PPF 体现的是在前突触上施加两次连续 的刺激, 第二次刺激造成的突触后兴奋电流高于前 一次刺激的现象,在此器件上模拟的 PPF 现象如 图 3(b) 所示. 相同幅值电压下的两次刺激, 第二次 刺激造成的 EPSC 与第一次的相比增加 17.94%. 在第一次刺激下, Li+的迁移导致 MoO₃ 活性层中 电子的定向移动,刺激消失后离子逐渐迁移回到其 平衡位置. 但如果第二次刺激在其到达平衡位置之 前到达,会有更多数量的离子在临时电场的作用下 发生定向移动从而导致活性层中更多的电子发生 定向移动,所以第二次 EPSC 高于第一次.并且高 出值的大小由两次之间的时间间隔有关,越小的时 间间隔会造成更大的 EPSC^[41]. 相同振幅的电压刺 激下,不同时间间隔的 PPF 如图 3(c) 所示,可以 很明显的看出,随着时间间隔的增加第二次 EPSC 增益逐渐减小,在这里将增益 PPF Index 定义为 $(A_2 - A_1)/A_1$,其中 A_1 是第一次刺激后的 EPSC 峰值, A2 是连续两次刺激后的 EPSC 峰值.



图 3 (a) 单个幅值为 1 V 的刺激在 MoO₃ 人工神经突触上引起的 EPSC; (b) 一对幅值为 1 V 的刺激在 MoO₃ 人工神经突触上引起的 PPF; (c) 和 (d) 多对时间间隔不同, 幅值为 1 V 的脉冲引起的 PPF 及 PPF Index Fig. 3. (a) EPSC triggered by a single 1 V spike at a MoO₃ artificial synapse; (b) PPF triggered by a pair of 1 V spikes at a MoO₃ artificial synapse; (c) and (d) PPF and PPF index triggered by spikes with different time intervals and same amplitudes of 1 V.

持续重复的刺激可以使得突触之间的连接性 和信息传递性增加,联系更加紧密^[42].在神经突触 学习规则当中, SRDP 描述的是突触前神经元接收 不同频率刺激后释放不同数量的神经递质,从而导 致突触后神经元产生的信号电流不同的现象.在此 器件上施加 0.01 V 的读取电压, 振幅为 1 V 的刺 激电压,以不同的时间间隔来调制施加刺激的频 率,结果如图 4(a) 所示.从实验结果可以看出,随 着施加的刺激频率的降低,突触后兴奋电流增长的 趋势逐渐降低最后趋于平缓. 这一趋势的产生是由 于在较高频率的刺激下,最初产生 EPSC 的离子 在没有回到其平衡位置时下一次刺激就已经到达 所以产生了与 PPF 类似的趋势. 而当施加的刺激 频率较低时,在下一次刺激达到之前,造成突触后 电流的离子大部分已经回到其平衡位置,所以形成 的趋势较为平缓.

同时,在生物突触中增加刺激的持续时间和刺激强度也会增加突触前膜释放的神经递质的数量, 这两种现象也是人工突触可塑性中重要的表现,分 别为 SDDP 和 SVDP.在此器件上模拟的 SDDP 及 SVDP 的结果分别如图 4(b) 和图 4(c) 所示. 从 实验结果可以看出传递信息的神经递质的数量是 有限的,随着持续时间的逐渐增加,引起的 EPSC 的强度由逐渐增加到趋于平缓,在实验过程中随着 所施加的刺激持续时间的增加,可移动的离子数目 逐渐减少,最后接近全部的离子都参与了信号的传 递.并且脉冲振幅的增大也会引起 EPSC 的增加.

能量消耗也是衡量人工突触性能的一个重要 准则,是人工突触完成一次信号传递消耗的能量. 不同金属氧化物材料作为活性层的能量消耗对比 如表1所示.在这里将其定义为 *E* = *I*_{peak} × *V* × *t*_d, 其中 *I*_{peak} 是 EPSC 的峰值,*V*是施加的脉冲幅值, *t*_d 是所施加脉冲的持续时间^[43].本文制备的器件 在施加振幅为 0.2 V 的刺激时,完成一次信号传递 所消耗的能量为 1.47 pJ, 如图 4(d) 所示.所制备 的 MoO₃ 活性层具有较大的比表面积,能与其上涂 覆的 PEO-Li 有更大的接触面,在接受刺激时能够 引起更多的载流子运动,因此完成一次信号传递所 消耗的能量较小,而且能量的消耗随着受到刺激振 幅的增加而增加.

序号	活性层	制备方法	能量消耗/pJ	文献
1	${ m MoO}_3$	水热法	1.47	本文
2	MoO_3	化学气相沉积	9.60	[30]
3	HfO_x/AlO_x	溶液法	6.00	[44]
4	$Pt/HfO_x/TiO_y/HfO_x/TiO_y/TiN$	磁控溅射	0.30	[45]
5	$\mathrm{HfO}_x/\mathrm{CeO}_x$	等离子体辅助原子层沉积 (plasma-assisted atomic layer deposition)	~8.00	[46]
6	ZnSnO	静电纺丝	0.44	[47]
7	$\rm IZO/SiO_2$	射频磁控溅射	45.00	[48]
8	IZO/GO	滴涂	3.70	[16]





图 4 (a) 施加幅值为1V刺激个数分别为1,2,3,5,8在 MoO₃突触器件上引起的的 SRDP; (b) 相同幅值不同刺激持续时间造成的 SDDP; (c) 幅值分别为0.5,1.0,1.5,2.0 V 的刺激在突触器件上引起的 SVDP; (d) 为施加幅值为0.2 V 时所获得的兴奋性突触后电流及完成一次信号传递所消耗的能量

Fig. 4. (a) SRDP on MoO_3 synapses triggered by the number of spikes of 1 V applied at 1, 2, 3, 5, and 8; (b) SDDP triggered by different spike duration time with the same amplitude; (c) SVDP triggered by spikes with amplitudes of 0.5, 1.0, 1.5 V, and 2.0 V on synaptic devices; (d) the excitatory postsynaptic current when the applied spike is 0.2 V and the energy consumed to complete a signal transmission.

5 结 论

本文用水热法制备了具有较高比表面积的 MoO₃纳米片,并将其作为活性层制备 Si/TiO₂/ MoO₃/PEO-Li/Au 两端人工突触器件,成功模拟 了多种人工突触可塑性,如 EPSC, PPF, SRDP, SDDP 及 SVDP 等.这一系列人工突触可塑性的 实现是由于受到刺激时, Li+的运动引起 MoO₃ 中 载流子的移动造成的,由于 MoO₃ 活性层与 PEO-Li 有较大的接触面,此器件完成一次信号传递所 消耗的能量较低.

参考文献

- Wang Y H, Liu C, Huang R, Yang Y C 2020 Chin. Sci. Bull.
 65 46 (in Chinese) [王洋昊, 刘昌, 黄如, 杨玉超 2020 科学通报
 65 46]
- [2] Jiang S S, Nie S, He Y L, Liu R, Wan Q 2019 Modern Electronic Technology 42 181 (in Chinese) [姜珊珊, 聂莎, 何勇 礼, 刘锐, 万青 2019 现代电子技术 42 181]
- [3] Yao Y, Huang X, Peng S, Zhang D, Shi J, Yu G, Liu Q, Jin Z 2019 Adv. Electron. Mater. 5 1800887
- [4] Kim S G, Kim S H, Park J, Kim G S, Park J H, Saraswat K C, Kim J, Yu H Y 2019 ACS Nano 13 10294
- [5] Shi C, Wang J, Sushko M L, Qiu W, Yan X, Liu X Y 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1904777
- [6] Kandel E R 2001 Science **294** 1030
- [7] Yang S N, Tang Y G, Zucker R S 1999 J. Neurophysiol. 81 781
- [8] Shouval H Z, Bear M F, Cooper L N 2002 Proc. Natl. Acad. Sci. 99 10831
- [9] Fang L, Dai S, Zhao Y, Liu D, Huang J 2020 Adv. Electron. Mater. 6 1901217
- [10] Fuller E J, Keene S T, Melianas A, Wang Z, Agarwal S, Li Y, Tuchman Y, Jame C D, Marinella M J, Yang J J, Salleo A 2019 Science 364 570
- [11] Lee Y, Lee T W 2019 Accounts Chem. Res. 52 964
- [12] Wan C, Chen G, Fu Y, Wang M, Matsuhisa N, Pan S, Pan L, Yang H, Wan Q, Zhu L, Chen X 2018 Adv. Mater. 30 1801291
- [13] Han H, Xu Z, Guo K, Ni Y, Ma M, Yu H, Wei H, Gong J, Zhang S, Xu W 2020 Adv. Intell. Syst. 2 1900176
- [14] Balakrishna Pillai P, De Souza M M 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 1609
- [15] Wan C J, Liu Y H, Zhu L Q, Feng P, Shi Y, Wan Q 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 9762
- [16] Yang Y, Wen J, Guo L, Wan X, Du P, Feng P, Wan Q 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 30281
- [17] Sun J, Oh S, Choi Y, Seo S, Oh M J, Lee M, Lee W B, Yoo P J, Cho J H, Park J H 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1804397
- [18] Yan X, Zhao J, Liu S, Zhou Z, Liu, Q, Chen J, Liu X Y 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1705320
- [19] Murase S, Yang Y 2012 Adv. Mater. 24 2459
- [20] Yang Y, Brenner K, Murali R 2012 Carbon 50 1727
- [21] Schedin F, Lidorikis E, Lombardo A, Kravets V G, Geim A K, Grigorenko A N, Novoselov K S, Ferrari A C 2010 ACS Nano 4 5617
- [22] Li X, Zhu H, Wang K, Cao A, Wei J, Li C, Jia Y, Li Z, Li X, Wu D 2010 Adv. Mater. 22 2743
- [23] Tian H, Guo Q, Xie Y, Zhao H, Li C, Cha J J, Xia F, Wang H 2016 Adv. Mater. 28 4991

- [24] Kim S I, Lee Y, Park M H, Go G T, Kim Y H, Xu W, Lee H D, Kim H, Seo D G, Lee W, Lee T W 2019 Adv. Electron. Mater. 5 1900008
- [25] Li M., Cui Z, Li E 2019 Ceram. Int. 45 14449
- [26] Ji W, Shen R, Yang R, Yu G, Guo X, Peng L, Ding W 2014 J. Mater. Chem. A 2 699
- [27] Wu F, Tian J, Su Y, Guan Y, Jin Y, Wang Z, He T, Bao L, Chen S 2014 J. Power Sources 269 747
- [28] Liu E, Fu Y, Wang Y, et al. 2015 Nat. Commun. 6 1
- [29] Li H, Wu J, Yin Z, Zhang H 2014 Accounts Chem. Res. 47 1067
- [30] Yang C S, Shang D S, Chai Y S, Yan L Q, Shen B G, Sun Y 2017 Phys. Chem. Chem. Phys. 19 4190
- [31] Yang C S, Shang D S, Liu N, Fuller E J, Agrawal S, Talin A A, Li Y Q, Shen B G, Sun Y 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1804170
- [32] Wang Z, Yang R, Huang H M, He H K, Shaibo J, Guo X 2020 Adv. Electron. Mater. 6 1901290
- [33] Yu H Q 2018 M. S. Thesis (Shandong: Jinan University) (in Chinese) [于焕芹 2018 硕士学位论文 (山东: 济南大学)]
- [34] Galatsis K, Li Y X, Włodarski W, Comini E, Faglia G, Sberveglieri G 2001 Sens. Actuators B Chem. 77 472
- [35] Liu Y, Yang S, Lu Y, Chen W, Zakharova G S 2015 Appl. Surf. Sci. 359 114
- [36] Xu Y M, Wang M, Cheng X L, Huo L H, Zhang X F 2016 CN Patent CN 105439202A (in Chinese) [徐英明, 王敏, 程晓 丽, 霍丽华, 张现发 2016 中国专利 CN 105439202A]
- [37] Zhang C, Chen Y, Yi M. Zhu Y, Li T, Liu L, Wang L, Xie L, Huang W 2018 Scientia Sinica Informationis 48 115
- [38] Zucker R S, Regehr W G 2002 Annu. Rev. Physiol. 64 355
- [39] Jiang J, Hu W, Xie D, Yang J, He J, Gao Y, Wan Q 2019 *Nanoscale* 11 1360
- [40] Jo S H, Chang T, Ebong I, Bhadviya B B, Mazumder P, Lu W 2010 Nano Lett. 10 1297
- [41] Yang C S, Shang D S, Liu N, Shi G, Shen X, Yu R C, L Y Q, Sun Y 2017 Adv. Mater. 29 1700906
- [42] Bi G Q, Poo M M 2001 Annu. Rev. Neurosci. 24 139
- [43] Yu H Y, Gong J D, Wei H H, Huang W, Xu W T 2019 Mater. Chem. Front. 3 941
- [44] Yu S, Wu Y, Jeyasingh R, Kuzum D, Wong P H S 2011 IEEE Trans Electron Devices 58 2729
- [45] Gao B, Kang J, Zhou Z, Chen Z, Huang P, Liu L F, Liu X Y 2016 Jpn. J. Appl. Phys. 55 04EA06
- [46] Hsieh C C, Roy A, Chang Y F, Shahrjerdi D, Banerjee S K 2016 Appl. Phys. Lett. 109 223501
- [47] Zhu Y, Shin B, Liu G, Shan F 2019 IEEE Electron Device Lett. 40 1776
- [48] Zhu L Q, Wan C J, Guo L Q, Shi Y, Wan Q 2014 Nat. Commun. 5 1

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Artificial synapse based on MoO₃ nanosheets prepared by hydrothermal synthesis^{*}

Guo Ke-Xin Yu Hai-Yang Han Hong Wei Huan-Huan Gong Jiang-Dong Liu Lu Huang Qian Gao Qing-Yun Xu Wen-Tao[†]

(Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Nankai University, Tianjin 300350, China)

(Received 16 June 2020; revised manuscript received 26 October 2020)

Abstract

Recently, neuromorphic systems capable of parallel information processing have attracted increasing attention. A neuromorphic system is desired to emulate a human brain, which consists of hundreds of billions of neurons connected with even more synapses. Synapses are important connection parts between neurons to transmit information through release and reception of neurotransmitters. A neuromorphic system could replicate brain learning, cognition and computation of a human brain to process huge data with 10¹⁶ floating point numbers per second. The high computing efficiency has attracted many researchers to study artificial synapses for application in future artificial intelligence. The synaptic weight could be adjusted by the received information. This provides a basis for the learning and computing capability of artificial synapses.

So far, a number of semiconductor materials have been used in artificial synaptic devices, like some organic materials, e.g. Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT), [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene, 2,7-dioctyl-(C8-BTBT) etc, some inorganic oxides such as zinc oxide, indium zinc oxide(IZO), indium gallium zinc oxide(IGZO), transition metal oxides, etc, and two-dimensional materials, e.g. graphene, black phosphorus, and organic-inorganic hybrid perovskite materials. Among them, transition metal oxides are attractive due to their unique layered structure and inherent properties, which are important in photohydrolysis, lithium ion batteries, and field-effect transistors. MoO_3 , as a typical transition-metal oxide, has been used in artificial synaptic devices, with different preparation methods, such as mechanical exfoliation, chemical vapor deposition (CVD) and chemical vapor transportation (CVT), pulse-laser deposition (PLD). Here, we report the preparation of a semiconductor layer of MoO_3 nanosheets by hydrothermal method, and the use of a TiO_2 nanoparticle seed layer to improve the adhesion of MoO_3 nanosheets. This is a cost-effective and controllable process. The high surface-to-volume ratio of the material provides large contact area at the interface to allow easy ion diffusion. The device emulates important synaptic functions, such as excitatory post-synaptic current (EPSC), pairedpulse facilitation (PPF), spike-duration dependent plasticity (SDDP), spike-voltage dependent plasticity (SVDP) and spike-rate dependent plasticity (SRDP). This work could be an important addition to the neuromorphic research field.

Keywords: artificial synapse, hydrothermal synthesis, molybdenum trioxide nanosheets, synaptic plasticityPACS: 85.35.-p, 73.40.Mr, 77.22.EjDOI: 10.7498/aps.69.20200928

^{*} Project supported by the Key Area R&D Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2018B030338001), the Tianjin Science Foundation for Distinguished Young Scholars, China (Grant No. 19JCJQJC61000), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 18JCYBJC16000), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 075-63191740, 075-63191745).

[†] Corresponding author. E-mail: wentao@nankai.edu.cn





Institute of Physics, CAS

柔性压阻式压力传感器的研究进展

李凤超 孔振 吴锦华 纪欣宜 梁嘉杰

Advances in flexible piezoresistive pressure sensor Li Feng-Chao Kong Zhen Wu Jin-Hua Ji Xin-Yi Liang Jia-Jie 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 100703 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210023 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20210023 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

柔性压力传感器的原理及应用

Sensing mechanisms and applications of flexible pressure sensors 物理学报. 2020, 69(17): 178102 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200987

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展

Research progress of self-powered flexible biomedical sensors 物理学报. 2020, 69(17): 178704 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201012

基于银纳米线电极-rGO敏感材料的柔性NO2气体传感器

Flexible nitrogen dioxide gas sensor based on reduced graphene oxide sensing material using silver nanowire electrode 物理学报. 2020, 69(5): 058101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191390

蚕丝基可穿戴传感器的研究进展

Recent advances in silk-based wearable sensors 物理学报. 2020, 69(17): 178703 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200818

光纤法布里-珀罗干涉温度压力传感技术研究进展 Research progress of in-fiber Fabry-Perot interferometric temperature and pressure sensors 物理学报. 2017, 66(7): 070708 https://doi.org/10.7498/aps.66.070708

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator 物理学报. 2020, 69(17): 170701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200784

专题:柔性电子

柔性压阻式压力传感器的研究进展*

李凤超 孔振 吴锦华 纪欣宜† 梁嘉杰‡

(南开大学材料科学与工程学院,天津 300350)

(2021年1月5日收到; 2021年2月4日收到修改稿)

柔性压阻式压力传感器作为柔性压力传感器的重要分支,具有结构简单、灵敏度高、工作范围大、响应 速度快及稳定性高等特点,在人类运动行为探测、健康监测、仿生电子皮肤开发及人机交互等领域均具有潜 在发展需求.但是截至目前,如何同时实现低成本、高性能、低能耗和自驱动仍旧是柔性压阻式压力传感器 未来所面临的挑战,而新型传感机制的开发、新型功能化纳米材料的融合及柔性器件的新型制备工艺将是未 来发展的方向.本文综述了近年来柔性压阻式压力传感器的研究进展,从传感机制出发,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,最后对其未来的潜在应用进行了展望.

关键词:柔性压阻式压力传感器,传感原理,传感应用 PACS: 07.07.Df

DOI: 10.7498/aps.70.20210023

1 引 言

传感器是将外界环境中的化学、物理或生物等 刺激信号转化为可收集电信号的一类重要器件.近 十几年来,随着可穿戴设备在健康监测领域的发 展,传感器的研究逐渐向轻质、高柔性、高灵敏度、 快响应速度等方向深入及展开^[1-4].柔性传感器能 够舒适地附着在人体皮肤上,解决了刚性平面传感 器与人体曲线不匹配的问题.柔性传感器包括柔性 压力传感器^[5,6]、柔性温度传感器^[7,8]、柔性应变传 感器^[9,10]、柔性湿度传感器^[11,12]及柔性多功能集成 传感器^[13]等.其中柔性压力传感器因被广泛应用 于电子皮肤、人工智能、软机器人学、健康监测等 领域而引起了极大关注^[14-16].

柔性压力传感器所探测的输入信号为压力 信号,根据工作机理的不同,一般可以分为:压阻 式^[17,18]、电容式^[19,20]、压电式^[21,22]及其他类型(摩 擦发电式^[23,24]、有机场效应管^[25]等).不同类型的 传感器往往也具有不同的特点.例如柔性电容式压 力传感器是通过感应材料电容量的变化,将力学信 号转化为电容信号,其特点是对于微小力的作用敏 感,能够检测微小的静态力;柔性压电式压力传感 器具有高灵敏度和快速响应的特点,被广泛应用于 实时监测动态力学变化,但无法监测恒定的压力; 基于摩擦发电、有机场效应管的柔性压力传感器普 遍存在稳定性差的问题,在压力监测过程中可能会 出现测量信号漂移的现象.相比以上几种柔性压力 传感器,柔性压阻式压力传感器以器件结构简单、 灵敏度高、响应快、制造成本低、稳定性好等优点 被认为是下一代柔性压力传感器的理想选择^[26].

与传统的刚性压力传感器相比,柔性压阻式压 力传感器既需要柔性又需要良好的传感性能,使其 能适应不同的应用场景.尽管柔性压阻式压力传感 器的研究已经取得了较大的进展,但如何通过活性 层材料的选用和柔性传感结构的设计,来大规模制 备低成本、高灵敏度的器件仍然是一个巨大的挑 战^[27].本文全面综述了柔性压阻式压力传感器的

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 51673099, 51872146) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xyji06@nankai.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: liang0909@nankai.edu.cn

研究进展.首先,在第二节中对柔性压力传感器的 性能参数以及工作机制进行了详细的讨论.其次, 在第三节中从如何优化柔性压阻式压力传感器传 感性能的角度出发,总结了活性层材料种类以及微 结构设计类型.最后,在第四节讨论了目前柔性压 阻式压力传感器的应用场景,并对其未来的潜在应 用进行了展望.

2 柔性压阻式压力传感器简介

2.1 柔性压阻式压力传感器的性能参数

柔性压阻式压力传感器本身作为一种"媒介", 通过将施加的压力转化为电阻信号而对外界刺激 做出响应.为了设计综合性能优异且实用性强的柔 性压阻式压力传感器,需要一些性能参数来定量 评估器件的综合性能.这些性能参数包括:灵敏 度、传感范围、响应时间、弛豫时间、迟滞及稳定 性等^[14].

灵敏度 (S) 指电阻的相对变化随外加压力变 化曲线的斜率, 是描述压力传感器将压力信号转变 为电阻信号能力的关键性能参数. 柔性压阻式压力 传感器灵敏度的公式为

$$S = (\Delta R/R_0)/\Delta P, \tag{1}$$

其中, ΔR 为电阻的变化量, R_0 为无施加压力时的 初始电阻值, ΔP 为施加的压力. 因此要提高灵敏 度, 必须在 ΔP 一定时提高 $\Delta R/R_0$ 比值. 一个较高 灵敏度的压力传感器通常具有较高的信噪比和较 低的检测限,从而使传感器可以检测到微小的压力 变化. 传感范围是指压力传感器在一个压力范围内 工作,并且在这个范围内的压力信号可以被正确地 转化为电阻信号. 传感范围根据压阻式压力传感器 的实际应用领域不同具有较大的差异性,例如压阻 式压力传感器在较小的传感范围内即可应用于监 测心率、脉搏等关乎人体健康的医疗领域[28]. 但是, 当应用于仿生电子皮肤领域往往需要大于 10 kPa 的传感范围^[29-31].应用性强且应用范围广的压力 传感器需要获得较大的传感范围和较高的灵敏 度值,大多数高灵敏度传感器往往具有较小的 传感范围,因此在平衡灵敏度和传感范围方面仍有 很大的挑战.

响应时间是指柔性压阻式压力传感器的电阻 信号达到稳定输出值 90% 时所需的时间; 弛豫时 间是指柔性压阻式压力传感器在去除施加压力后 电阻信号从稳定输出值变为初始值所需的时间.二 者是评价传感器实时动态压力传感性能的重要参 数.一方面,与活性材料的黏弹性,以及材料和电 极的接触情况有关^[6,32];另一方面,与读取传感器 电阻值的设备分辨率有较大关联.迟滞是指柔性压 阻式压力传感器在去除负载压力时不能恢复其未 加载压力时电学特性的现象,是衡量在加载-卸载 压力循环下压力曲线中输出信号差异性的参数^[33].

稳定性是指柔性压阻式压力传感器在多循环 周期使用条件下传感能力的大小. 它是评估器件能 否长时间或多周期在仿生电子皮肤、健康监测等领 域进行实际应用的重要参数. 一般为了测试传感器 的稳定性, 需要对器件进行连续的加载-卸载测试 循环, 加载-卸载测试循环次数越高, 代表压力传感 器的稳定性越好.

2.2 柔性压阻式压力传感器的传感机制

电阻型压力传感器由弹性导体层或半导体层 组成的活性层与两个电极接触组成,并将施加的压 力刺激转换成电阻信号的变化.传感器的总电阻由 电极电阻和活性层电阻两部分组成,针对某一确定 的电阻型压力传感器,电极电阻一般为固定值,传 感器电阻信号的变化主要取决于活性层电阻值的 变化.电阻型压力传感器电阻(R)的计算公式为

$$R = \rho L/A,\tag{2}$$

其中, ρ为电阻率, L为长度, A为横截面积. 一般 而言,电阻型压力传感器电阻的变化由外部刺激触 发的宏观几何参数变化而引起,而基于压阻效应的 柔性压阻式压力传感器电阻的变化则主要取决于 电阻率的变化. 通过筛选纳米复合材料的种类、控 制材料的用量和设计活性层微结构可以制备具有 不同性能侧重点的柔性压阻式压力传感器. 为了进 一步开发综合性能优异的柔性压阻式压力传感器, 对基于压阻效应的机理解析是十分必要的. 根据组 成传感器的材料种类及传感器活性层微结构设计, 柔性压阻式压力传感器的传感机制主要包括以下 几种.

2.2.1 基于半导体材料能带结构变化

传感器活性层材料不仅需要具备一定的导电性,还需要对外部力的刺激具有敏感性.半导体材料在外力形变下能带结构发生变化,从而改变电阻

率值,因而具备应用于柔性压阻式压力传感器的潜力.半导体材料种类多样,既能满足传感器压力区间差异性需求,也能为设计不同性能侧重点的压力传感器提供新的思路.以 p型 Si 半导体传导过程为例(图 1(a)),传导过程依赖于空穴在价带中的运动,当沿着[111]方向对 p-Si 半导体施加牵引力,出现了能带变化,空穴分布也随之发生变化,因为失去能量的空穴移动到顶部,导致"重空穴","轻空穴"带则降低.随着迁移率降低的空穴数增加(平均空穴迁移率μ减小),电阻率(ρ)增大,电导率减小^[34].

$$\rho = 1/ne\mu,\tag{3}$$

其中, n 为载流子浓度, e 为载流子所带电荷, µ为 载流子迁移率.此过程因为外应力的作用, 使得能 带结构发生变化,不同能带的能量函数对应不同的 迁移率值,从而影响电阻率的变化. Naumov等^[35] 报道了一种混合价化合物 CsAuBr₃,当承受压力 时,该化合物由混合价态向单价态转变,被钉扎在 费米能级上的两条能带相向移动,使得电阻率发生 变化. 当施加压力低于 10 GPa 时,出现了绝缘体 到金属的转变;当压力增大至 10—14 GPa 之间, 电阻率经历了一个极小值后再次升高;当压力大 于 14 GPa 时呈现出半导体态(图 1(b)).除此之 外,在柔性压阻式压力传感器设计过程中广泛应 用的二维材料石墨烯^[36,37],被发现在施加 20% 的 拉伸应力时,其电子的结构和输运特性发生变化, 从而使得导电性能产生变化^[38](图 1(c)).



图 1 (a) 半导体硅在 [111] 和 [100] 波数方向的导带和价带^[34]; (b) 化合物 CsAuBr₃ 在 27 ℃下, 45 GPa 压力范围内电阻率的变化^[35]; (c) 石墨烯片层沿指定方向均匀拉伸或压缩^[38]; (d) 通过按压导电聚合物复合材料降低电阻率的示意图^[45]; (e) 相邻纳米线 之间的不同电接触情况^[50]

Fig. 1. (a) Conduction band and valence band in silicon along [111] and [100] κ -directions^[34]; (b) Evolution of the resistivity of CsAuBr₃ at 27 °C in a pressure range up to 45 GPa^[35]; (c) the graphene sheet is uniformly stretched or compressed along a prescribed direction^[38]; (d) schematic illustration of decrease in resistivity by pressing a conductive polymer composite^[45]; (e) different electrical interconnections between two adjacent NWs^[45].

2.2.2 基于导电高分子复合材料的渗流理论

大多数压力传感器由低杨氏模量的弹性体结 构和表面导电层组成,但这种两层结构模型对高性 能压力传感器的长期稳定性提出了更高的要求.因 为在长期稳定性循环测试中,由于弹性体形变层与 表面导电层之间存在杨氏模量失配,从而出现表面 导电层产生裂纹甚至从变形层脱落的现象^[39].因 此,为了保证柔性压阻式压力传感器的循环稳定 性,人们提出了基于导电高分子复合材料的渗流理 论^[40-43],开发出一种兼具高电导率和低杨氏模量 的渗透型导电复合纳米材料,以此作为柔性压阻式 压力传感器的传感层来替代传统的两层结构模型.

导电高分子复合材料由聚合物基体和导电填 料组成,导电填料可以是无机/有机等导电材料. 电阻率的大小取决于导电填料的体积含量.当导电 填料的体积含量极低时,聚合物基体中导电粒子间 平均距离较大,未形成导电通路,导电性受聚合物 基体的限制,电阻率较高;随着导电填料的体积含 量的增加,导电粒子间的平均距离缩小,形成部分 导电通路,电阻率呈下降趋势;当导电填料的体积 含量足够大时,在聚合物基体中导电填料颗粒相互 靠近形成连接,从而形成贯穿整个材料的完整导电 网络.导电高分子复合材料将从初始的绝缘聚合物 基体转变为导体,根据渗流理论,此时导电填料的 临界体积比称为渗流阈值^[44].

因此,在设计基于渗流理论的柔性压阻式压力 传感器时,要保证传感器的灵敏度及压力范围.如 (图 1(d))所示,首先要控制导电填料的体积含量, 在导电高分子复合材料内部仅形成部分导电通路. 当对传感器施加压力时,导电粒子间的平均距离开 始缩小,形成了更多的导电通路,因此导电高分子 复合材料的电阻率值降低^[45].例如,Wang等^[46]通 过在 EcoFlex 基体中加入磁性还原型氧化石墨烯 和镍纳米线两种导电填料 (mGN),制备了高透明 度、柔性渗透型压阻式压力传感器.导电填料较大 的体积比及有序排布方式使得此渗透型复合材料 的逾渗阈值较低 (0.27%,体积分数),电导率高达 0.003 S·m⁻¹,光学透过率为 71.8%,杨氏模量低至 122.8 kPa.

2.2.3 基于导电高分子复合材料的隧穿效应

基于导电高分子复合材料的隧穿效应是指在 导电高分子复合材料量中,导电填料之间的电子穿 过原本无法通过的"能量势垒"的现象^[47-49]. 在此 效应下,电子存在一定的概率从低能量态跃迁至高 能量态,从而形成隧穿电流.例如 Amjadi 等^[50] 报 道了一种基于隧穿效应的复合夹心结构材料 (即将 银纳米线薄膜嵌入两层 PDMS 弹性体之间). 当相 邻的两条纳米线 (NWs)的中心线之间的距离 (d)小于或等于纳米线直径 (D)(即 $d \le D$),此时它 们是完全连通的,无接触电阻,总电阻为两条纳 米线电阻 R_1 , R_2 之和;当d大于一个截断距离 (C)(~150.58 nm)(即d > C),两条纳米线完全断 开,总电阻值为无穷大;但当d大于纳米线直径并 且小于截断距离 (即 $D < d \le C$)时,电子能够穿过 聚合物基体而形成量子隧穿效应.此时的总电阻 为 R_1 , R_2 与隧穿电阻 R_{tunnel} 之和 (图 1(e)).

$$R_{\rm tunnel} = \frac{V}{AJ} = \frac{hd^2}{Ae^2\sqrt{2m\lambda}} \exp\left(\frac{4d}{h}\sqrt{2md}\right), \quad (4)$$

其中, *J* 为隧穿电流密度, *V* 为电位差, *e* 为单电子 电荷, *m* 为电子质量, *h* 为普朗克常数, *d* 为相邻的 两条纳米线的中心线之间的距离, λ 为能垒高度 (PDMS $\lambda = 1$ eV), *A* 为横截面积^[47,51].

Yang 等^[52]为了更准确地表征隧穿效应的影 响,建立了基于石墨烯橡胶复合材料的代表性体积 元数值模型 (RVE 模型),利用该模型分别分析了 石墨烯含量为 2.3%(质量分数)的复合材料在忽略 和考虑隧穿效应时电流密度的计算结果.研究发现 在石墨烯橡胶复合材料中,电子迁移能力与石墨烯 片层之间的距离密切相关,部分距离较小的石墨烯 片层有可能发生电子迁移.在未考虑隧穿效应的情 况下,复合材料中橡胶基体的电流密度最小,石墨 烯橡胶复合材料在此状态下绝缘;另一方面,当在 考虑隧穿效应的情况下,复合材料和橡胶基体的隧 道电流密度显著增大,约为未考虑隧穿效应时的 106 倍.

这些结果均表明隧穿效应更有助于复合材料 中导电通路的形成.因此,隧穿效应对于准确预测 导电高分子复合材料的导电性至关重要,其重要性 不可忽略.

2.2.4 基于界面接触电阻的变化

通过筛选纳米复合材料的种类或者控制材料 的用量构建高分子复合材料导电网络无法进一步 提高传感器灵敏度等性能.研究学者为了打破这种 局限性,建立了基于界面接触电阻变化机制的设计 模式^[53-56].所有固体表面在微观尺度上都是粗糙 的,因此两种材料之间的界面接触发生在两个表面 微凸体机械接触产生的接触点上,真正接触的面积 仅是名义接触面积的一小部分.而电流线束则会经 由这些独立分开的接触点传输^[57] (图 2(a)).接触 点数量和尺寸的变化直接决定了电阻值的变化,因 此通过调控接触微凸体的尺寸、数量及优化接触点 的分布等条件,使接触的总面积尽可能大,可以获 得更小的电阻值^[54].

基于界面接触电阻变化机制的柔性压阻式压 力传感器可以分为两类. 一类是电极与活性层材料 之间形成的界面接触电阻. 例如 Gao 等^[58] 以镀银 纳米线的棉纸为传感材料, 以纳米纤维素纸 (NCP) 为印刷叉指电极的底层基板, 制备了一种全纸基的 柔性压阻式压力传感器. 该传感器在 0.03—30.2 kPa 压力范围内灵敏度为 1.5 kPa⁻¹, 其响应机理为: AgNWs 包覆的组织纸表面多孔粗糙, 与叉指电极 接触的棉纸导电纤维数量取决于外部加载压力. 当 施加外压时, 棉纸的压缩变形会导致更多的导电纤 电阻变小,在 0.1 V 固定电压下的电流增大 (图 2(b)). 另一类是活性层材料内部自身形成的接触电阻.例如 Doshi 等^[50]将聚乙烯亚胺 (PEI) 功能化碳纳米 管作为涂层均匀的电沉积在非导电纤维上,以此复 合纤维作为活性层制备了柔性压阻式压力传感器. 当施加压力时,纳米复合材料压缩变形导致活性层 中形成了纤维-纤维电接触,因此纤维-纤维接触使 得电阻发生变化 (图 2(c)).

通过设计活性层的微结构,改变材料接触面的 粗糙程度等方法,均可实现对界面接触电阻的调 控,以满足对柔性压阻式压力传感器的不同灵敏度 的需求,如图3所示.这也为开发综合性能优异的 柔性压阻式压力传感器提供了新的思路.

3 柔性压阻式压力传感器的性能优化

一般来说,柔性压阻式压力传感器包含了柔性 基底、电极和活性层材料三个部分.柔性基底可在 机械刺激下被拉长或压缩,常见的柔性基底有聚二 甲基硅氧烷 (PDMS)^[69-71]、聚对苯二甲酸乙二醇 酯 (PET)^[72,73]、聚酰亚胺 (PI)^[74]、聚乙烯醇 (PVA)^[75]



图 2 基于界面接触电阻的变化 (a)两种固体材料接触界面的示意图^[54]; (b)电极-活性层接触型压力传感器的工作机理^[58]; (c) PEI-CNT 涂层的非导电纤维在外加压力下的传感机理^[59]

Fig. 2. Change based on interface contact resistance: (a) Schematic diagram of a bulk electrical interface^[54]; (b) working mechanism of pressure sensor of electrode-active layer contact type^[58]; (c) PEI-CNT coated non-conductive fibers under applied pressure showing the proposed sensing mechanism^[59].



图 3 柔性压阻式压力传感器活性层材料、微结构类型及应用概述.柔性压阻式压力传感器活性层材料的组分包括:碳基纳米材料^[00]、金属基纳米材料^[01]、导电聚合物^[02]、绝缘弹性体^[03]等;柔性压阻式压力传感器微结构设计类型包括:单一微凸体结构 (如 金字塔结构^[04]、复合微凸体结构 (如多孔金字塔结构^[05]、互锁结构^[48]等)及三维多孔结构^[06];柔性压阻式压力传感器主要应用于 电子皮肤感知^[07]和健康检测^[08]等领域

Fig. 3. Overview of flexible piezoresistive pressure sensor active layer materials, microstructure types and application. The components of the active layer materials of flexible piezoresistive pressure sensors include carbon nanomaterials^[60], metal materials^[61], conductive polymers^[62], insulating elastomers^[63]; The microstructure types of flexibility piezoresistive pressure sensor include single microstructure (such as pyramid structure^[64]), composite microstructure (such as porous pyramid structure^[65], interlocking structure^[48]) and 3D porous structure^[66]; and the application of flexible piezoresistive pressure sensor: electronic skin^[67] and health monitoring^[68].

和聚氨酯 (PU) 系列^[76,77] 等高分子材料. 柔性压阻 式压力传感器的理想电极应在较大应变下,能保持 较高的电导率和良好的稳定性. 目前以金属、碳纳 米材料、离子水凝胶和导电聚合物等材料为基础制 备的可拉伸电极已经得到了广泛的研究^[78–80]. 而 活性层材料作为柔性压阻式压力传感器的"核心部 分",不仅需要提供足够的电荷传输路径以满足电 流的流动,还要有良好的弹性以抵抗外加压力所带 来的形变. 为了制备灵敏度高、传感范围宽、稳定 性好等综合传感能力优良的柔性压阻式压力传感 器,根据不同的传感机制,需要考虑选择不同类型 的活性层材料,以及设计多样化的微型器件结构. 因此,本文着重介绍了制备柔性压阻式压力传感器 的活性层材料种类,以及基于柔性压阻式压力传感器

3.1 柔性压阻式压力传感器常用的活性层 材料

根据柔性压阻式压力传感器传感机制的不同, 常用的活性层材料一般指集成到绝缘弹性基底上 的导电纳米材料或者由绝缘弹性基体和导电纳米 填料组成的复合材料.活性层材料的组成包括:聚 合物弹性体、金属基材料、碳基纳米材料、导电聚 合物等(图 3).

聚合物弹性体经常被用作压力传感器的柔性 基底,通过导电纳米材料依附于聚合物弹性体表面 而形成活性传感层.但由于导电纳米材料与聚合物 弹性体存在杨氏模量失配的问题,容易导致器件的 稳定性差.例如将导电层聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)涂布在聚二甲基硅 氧烷(PDMS)等微结构变形层的表面,PDMS 变 形层(杨氏模量为 2.5 MPa)^[81]与 PEDOT:PSS 导 电层 (杨氏模量约为 2 GPa)^[82] 之间的存在较大差 异, 在长期加卸载循环过程中容易引导致电层脱落 引起稳定性问题^[46]. 将低杨氏模量聚合物弹性体 和高电导率纳米填料混合, 制备较低杨氏模量、较 高电导率的复合材料作为柔性压阻式压力传感器 活性层材料可以解决以上问题^[83].

低杨氏模量聚合物弹性体作为活性层材料 的常见载体包括 PU^[61,84,85] 和 PDMS^[86] 等. 例如 Lee 等[61] 利用低模量 PU 弹性体与海胆状金属基 纳米颗粒制备了一个高度敏感、透明耐用的压阻式 压力传感器 (图 4(a)). PU 弹性体具有良好的弹性 和稳定性,使器件最大压力范围可达 18 kPa. 通过 改变尖刺之间的接触率来提高面积的变化率,尖 端的接触产生隧穿效应,使该传感器灵敏度高达 2.46 kPa⁻¹(图 4(b)). 30 ms 的快速感应时间可以 用于检测非常小的外界压力,应用于检测人体肌肉 的细微运动等. 类似的金属基纳米颗粒在导电纳米 复合材料中间距较小,纳米颗粒之间的电子输运以 隧穿为主,而无序的金属基纳米颗粒阵列中存在大 量的导电路径.由于量子隧穿对粒子间间距极其敏 感,通过对金属基纳米颗粒阵列施加几何结构的微 小变化,可以打破或再生新的导电路径.因此,金 属基纳米颗常被用于制作超灵敏压阻式压力传感 器的导电填料.

金属基材料除了纳米颗粒^[87,88]外还包括金 属纳米线像铜纳米线^[89]、金纳米线^[90]及银纳米 线^[50,91]等.这些金属基材料具有良好的机械柔性 和电学性能,可用于构建新型超晶格纳米薄膜或者 基于渗流理论和隧穿效应的复合导电材料.

碳基纳米材料如碳纳米管 (CNTs)、石墨烯等 由于其独特的化学稳定性和生物兼容性是制备柔 性压阻式压力传感器的适宜材料^[92,93].一维碳纳米 管 (CNTs) 具备优异的各向异性和良好的导电性 能.此外,一维碳纳米管溶液良好的化学稳定性使 其可通过溶液处理技术直接沉积到柔性基底上.例 如 Chen 等^[94]通过多次浸涂的方式,将碳纳米管 油墨沉积到 PU 海绵中,并将复合海绵材料与 PDMS 基底相结合,制备了结合碳纳米管和聚氨酯海绵的 柔性压阻式压力传感器,可独立检测全方位弯曲和 压力 (图 4(c)、图 4(d)).石墨烯是一种由 sp²键结 合的六方排列碳原子组成的二维 (2D)碳基材料, 具有高透射率 (90% 以上)、大比表面积 (2630 m²/g)、 室温下高电子迁移率 (~250000 cm²·V⁻¹·s⁻¹)、高弹 性刚度 (340 N/m)、可伸展性高达 20% 等优异性 能[95-97]. 制备工艺的差异会影响石墨烯的质量、层 数、晶粒尺寸、形貌,以及半导体性质或导体性质 等. 例如利用热化学气相沉积 (HFTCVD) 技术在 不同沉积温度下合成石墨烯具有不同的缺陷度[95], 该石墨烯作为传感材料引入传感器器件中,其缺陷 密度对传感器性能产生强烈的影响,因此可以通过 控制石墨烯的沉积温度达到调节柔性石墨烯基压 力传感器的灵敏度的目的. 这是由于石墨烯网络中 电荷载流子通过石墨烯晶格本身的缺陷、基于石墨 烯岛之间的隧穿效应、类缺陷结构之间的隧穿效应 等多种形式散射造成的. 在柔性传感器制备工艺方 面,石墨烯通过化学气相沉积 (CVD) 和化学剥离 等技术在工业上可进行大规模生产后,主要是采用 膜转移的技术来制备传感器件[98-100]. 除此之外, 还原氧化石墨烯法可与丝网印刷、喷涂、真空过 滤、旋涂和喷墨印刷等技术结合,可直接将石墨烯 片大面积沉积在柔性底物上,实现低成本化、可批 量生产化^[30,101-103]. Shi 等^[104]提出了一种基于一 维金属基银纳米线、二维碳基料还原氧化石墨烯、 零维材料富勒烯的复合功能水性油墨,一步丝网印 刷所制备的传感器具有灵敏度高、工作应变范围 宽、线性响应特性、低滞后、长期稳定可靠等的综 合性能. Huang 等^[73] 制备了一种具有多层结构的 压阻式压力传感器,其中多层结构由还原氧化石墨 烯的多层组装而成,并且由共价分子连接.通过喷 涂的方式将功能化的还原氧化石墨烯油墨沉积到 基底上,利用石墨烯在皮肤应用的兼容性,可以使 用混合多层体系结构进行健康监测.此外,该压力 传感器是通过溶液加工制作的, 解决了它和印刷电 子的兼容性问题.

然而石墨烯和碳纳米管具有很高的模量 (~1 TPa)^[105],因此很难通过改变石墨烯和碳纳米 管的内部原子结构进一步提高压阻型传感器的灵 敏度.这些缺点促使科学家们寻找新的具有层间原 子运动的材料或结构来降低成本,简化制备步骤, 并且进一步提高灵敏度,以满足实际应用需求. MXene(Ti₃C₂T_x)纳米片作为一种新型的二维碳基 纳米材料具有大比表面积、优异亲水性、高导电 性、高机械强度以及含有大量的活性表面基团 (-OH、=O或-F)可以促进界面的化学键合等特 点^[106,107].此外由于 MXene 层间距离较宽^[108],在 外压下具有较高的灵敏度和柔韧性,能够满足检测



图 4 柔性压阻式压力传感器常用的代表性活性层材料 (a), (b) 海胆状金属基纳米颗粒和弹性体应用于柔性压阻式压力传感器的制备^[61]; (c), (d) 碳基材料 (CNTs) 应用于柔性压阻式压力传感器的制备^[94]; (e), (f) 碳基材料二维 MXene 应用于柔性压阻式 压力传感器的制备^[60]; (g), (h) 导电聚合物 PEDOT:PSS 应用于柔性压阻式压力传感器的制备^[115,116]

Fig. 4. Typical active layer materials for flexible piezoresistive pressure sensors: (a), (b) Sea urchin-like metal-based nanoparticles and elastomers are used in the preparation of flexible piezoresistive pressure sensors^[61]; (c), (d) carbon-based material(CNTs) used in the preparation of flexible piezoresistive pressure sensors^[94]; (e), (f) carbon-based material(MXene) used in the preparation of flexible piezoresistive pressure sensors^[60]; (g), (h) conductive polymer(PEDOT:PSS) applied to the preparation of flexible piezoresistive pressure sensors^[115,116].

微小人类活动的要求,因此成为制备柔性压阻式 压力传感器活性层的热门材料^[109-111].例如 Guo 等^[60]制作了一种具有夹层多孔结构的柔性可穿戴 瞬态压力传感器,可用于高灵敏度、可再生、无线、 可降解、大工作范围(可达 30 kPa)的人机界面. 该柔性压力传感器是通过将 MXene 纳米片浸渍到 薄纸中,并将其夹在生物可降解的聚乳酸薄层和叉 指电极涂层的聚乳酸薄层之间组装而成 (图 4(e)). 装配后的柔性瞬态压力传感器灵敏度提高 (图 4(f)). 其采用的材料亲肤且具生物降解性,因此可以直接 附着在人体皮肤上,这种类似电子皮肤的集成器 件在描绘触觉刺激、个人健康监测、临床诊断和下 一代人造皮肤方面均具有巨大的潜力. Ma 等^[109] 制备了一种 MXene/rGO 混合组分的 3D 气凝胶. 基于 MXene 和 rGO两者之间的协同效应, rGO 比 表面积大, MXene 导电性好, rGO 的存在也能一 定程度上减缓 MXene 的氧化, 使该气凝胶具有灵 敏度高 (22.56 kPa⁻¹), 响应时间快 (< 200 ms), 稳 定性好 (10000 周期) 的特点. 相比纯 rGO 气凝胶 的力学性能和灵敏度, MXene/rGO 气凝胶的性能 有了很大的提高.

目前,导电聚合物由于其柔韧性、延展性和高 导电率在柔性压阻式压力传感器制造方面显示出 巨大的潜力.导电聚合物的导电性一般来自于离 子和电子传导结合的输运性质,这种传导方式降低 了材料的阻抗. 最常见的导电聚合物有 PEDOT: PSS^[63,64,112]、聚吡咯 (PPy)^[113]、聚苯胺 (PANI)^[114] 等. 例如 Han 等^[115,116] 用 PEDOT:PSS、纳米纤维 素 (NFC)、GOPS 三种有机物的水分散液制备了 一种热电聚合物气凝胶, 微调导电气凝胶在高沸点 极性溶剂二甲基亚砜蒸气中的输运性质可以实现 传感器对温度和压力刺激的同时响应,并且双参数 传感器对温度和压力信号的传输没有产生干扰现 象 (图 4(g)、图 4(h)).Wang 等^[112] 通过在图形化聚 二甲基硅氧烷 (PDMS) 微凸体顶部旋涂 PEDOT: PSS 作为压阻式压力传感器的活性层, 制备了高灵 敏度 (851 kPa⁻¹), 宽工作压力范围 (20 kPa) 的器 件. 虽然导电聚合物的力学性能更接近于柔软的人 体皮肤,是设计仿生电子器件的理想材料;但是, 导电聚合物的化学稳定性及电子传输性能远不如 金属基纳米材料、碳基纳米材料等无机导体或半导 体,使得导电聚合物在实际应用方面存在一定的局 限性.

为了设计性能更加优异的柔性压阻式传感器, 亟需开发更多新型活性材料.新型的二维过渡金属 层状材料一般具有良好的电学、力学性质,例如 PtSe₂,其低温生长过程与硅技术兼容,具有制备高 灵敏度柔性压阻式压力传感器的潜力^[117];纳米纤 维材料往往具备轻质、柔性好、比表面积高的特点, 应用于柔性压阻式压力传感器的制备可以显著提 高"敏感接触位点"的比例,进而优化器件性能.例 如 SiO₂纳米纤维^[118]、生物质蚕丝蛋白^[119]、聚酰胺 纳米纤维^[120]等.除此之外,传统刚性压阻材料,例 如 p型 Si 纳米线,沿 [111] 方向的纵向压阻系数随 着直径的减小而增大,达到 –3350 × 10⁻¹¹ Pa^{-1[121]}. 利用 Si 纳米线优越的理化性质和环境友好性制备 的压阻式压力传感器灵敏度高达 0.49 MPa^{-1[122]}, 如何将刚性压阻活性材料应用于柔性器件的制备将是进一步优化柔性压阻式压力传感器性能的 重要突破口,例如将纳米硅薄膜与柔性基底相 结合^[123]或者制备纳米复合材料作为活性传感层 等^[117,120].

3.2 柔性压阻式压力传感器的微结构设计

柔性压阻式压力传感器具备应用于柔性电子 皮肤、健康监测等领域的潜力,这也对柔性压阻式 压力传感器的传感性能提出了更高的要求.简单地 将导电纳米材料沉积在绝缘弹性基底上或者改变 弹性基体和导电填料的组成,并不能进一步提高灵 敏度和传感范围等性能,因此需要根据柔性压阻式 压力传感器的传感机制对活性层材料进行微结构 设计.微结构设计类型主要有三类,分别为:单一 微凸体结构 (金字塔结构、半球状结构、半柱状结 构、无规则结构等);复合微凸体结构;三维多孔结 构等 (图 3).

单一微凸体结构包括多种潜在形状的活性 层,其中最常见的就是金字塔结构.例如 Choong 等^[64]制备了一种基于微型金字塔矩阵的可拉伸压 力传感器,通过将 PDMS 表面做成金字塔式的微 观结构,再覆盖上 PEDOT:PSS 导电层 (图 5(a)), 得到了一种具备优良性能的压力传感器 (图 5(b)). 随着压力施加金字塔矩阵结构发生变形,金字塔尖 端发生了由点接触形状向矩形形状接触的结构变 化,从而增大了活性层与电极的接触面积.金字塔 结构的优点是应力分布不均匀,应力集中在尖端. 对于给定的外加压力,相对于非结构表面,较大的 局部应力集中导致接触面积的变化较大.

通过增加形变时的接触面积来增加灵敏度的 其他微结构,还包括使用半球状结构、柱状结构、 无规则结构等.例如 Park 等^[32] 以多壁碳纳米管/ 聚二甲基硅氧烷 (MWNT/PDMS) 复合薄膜为传 感活性材料,平整的氧化铟锡 (ITO)薄膜作为接 触电极制备了具有平面结构 (planar structure)、半 球状结构 (microdome structure),金字塔结构 (micropyramid structure) 和柱状结构 (micropillar structure) 的柔性压阻式压力传感器 (图 5(c)).在低 压 (< 1 kPa)范围内半球状结构、金字塔结构和柱 状结构的灵敏度从大到小分别为18.3,12.6,5.3 kPa⁻¹, 均远高于平面结构 0.5 kPa⁻¹(图 5(d)).这是由于柱 状结构和平面结构虽然与电极接触面积较大,但施



图 5 一种制备工艺:在金字塔表面涂覆一层 PEDOT:PSS 薄膜,电路模型用于推导传感器的传感原理,它依赖于金字塔的几何 形状对压力的响应的变化^[64];(b)金字塔结构传感器在拉伸时的压力响应及其线性压力灵敏度^[64];(c)具有不同表面形貌的单一 微凸体结构的压力传感原理示意图^[32];(d)对压力进行响应时的相对电流变化^[32];(e)压力作用下不同微结构的有限元建模分析^[124]; (f)传感器单元的接触面积随压力的变化^[124];(g)不同几何形状结构:金字塔、半球、纳米线等在5kPa外载荷下的压力分布^[125]; (h) RDS 微结构在5kPa外载荷下的压力分布^[125];(i)具有不同表面微结构传感器的电阻随压力变化的模拟结果^[125]

Fig. 5. (a) Fabrication process showing a processing step that is first introduced: a PEDOT:PSSthin film coating the pyramid surface. Circuit model used to derive the sensing principle of the sensor, which relies on the change of the pyramid's geometry in response to pressure^[64]; (b) pressure responses of pyramid-structured sensors when stretched and their respective linear pressure sensitivities^[64]; (c) a schematic illustration of the pressure-sensing principle of single microstructured e-skins with different surface morphologies^[32]; (d) relative current changes in response to normal pressure^[32]; (e) FEM analysis of different microstructures under pressure^[124]; (f) contact area of a sensor cell as a function of pressure^[124]; (g) the pressure distribution of the simulation results for different surface microstructure at an external loading pressure of 5 kPa^[125]; (h) the pressure distribution of the simulation results of resistance variation versus applied pressure for different surface microstructures^[125].

加压力前后,接触面积无明显变化导致了较低的灵 敏度.而半球状结构与金字塔结构相比,虽然在给 定的施加压力下半球状结构承受的应力较小,但接 触面积变化较大.因此,半球状结构比同等大小的 金字塔具有更高的灵敏度.

Peng 等^[124]则在织构化的 PDMS 薄膜上喷涂 一层导电碳纳米纤维 (CNFs), 设计了一种基于金 字塔结构 (pyramid)、半球状结构 (semisphere) 和 半圆柱体结构 (semicylinder) 的超灵敏柔性压阻式 压力传感器. 三种微结构设计在压缩载荷下的电阻 变化表明, 微半圆柱型传感器的灵敏度最高, 为 -3.6 kPa⁻¹. 有限元建模分析表明, 在三种微结构 设计中,微半圆柱在相同压力下接触面积变化最 大,与相同压力下电阻变化最大的实验结果一致 (图 5(e) 和图 5(f)). Pang 等^[125]以砂纸为模板设计 了一种具有棘层微结构的柔性压阻式压力传感 器 (图 5(h)). 在 0-2.6 kPa 的线性范围内, 具有无 规分布棘层 (RDS) 微结构的石墨烯压力传感器的 灵敏度高达 25.1 kPa⁻¹(图 5(i)). 与具有金字塔、半 球状等结构的器件相比具有更优越的综合性能 (图 5(g)).

在单一微凸体结构基础上,众多研究以增加接 触面积为核心构建了复合微凸体结构以进一步提 高传感器灵敏度. 例如 Ko 等^[48] 以碳纳米管和聚 二甲基硅氧烷 (PDMS) 的复合材料作为活性层材 料,制备了具有互锁型微结构的柔性压阻式压力传 感器 (图 6(a)). 这种互锁型微结构在加载压力时, 在接触点处引起应力集中和微腔局部变形,使得互 锁微穹阵列之间的接触面积显著增大并影响接触 点处的隧穿电阻. 相对于平面结构和单一的半球形 结构而言,互锁型微结构有效的提高了传感器的灵 敏度 (图 6(b)). 基于相同的设计原理, Shen 等^[126] 设计了一种 Ti₃C₂ 纳米片与天然微囊体混合的生 物复合材料薄膜,其作为传感层夹在弹性高分子层 中间做成柔性压力传感器 (图 6(c)). 在海胆状微囊 体形成的特殊互锁结构中,外力刺激引起生物复合 膜形变,接触面积不断增大,因而压力传感器具有 较高的灵敏度,可以用于检测静压强和大范围的人 体运动 (图 6(d)).

在单一微凸体结构表面形成褶皱型接触,增加 活性材料的粗糙程度形成分级结构也是进一步提 高柔性压阻式压力传感器灵敏度的有效方法.例 如 Bae 等^[99]通过热氧化刻蚀的方法制备了 PDMS 表面覆盖有单层石墨烯的分级结构.这种分级结构 构具有较大的粗糙程度并拥有众多的突起形貌 (图 6(e)).随着压力的增加,接触的突起数量和接 触面积同时增加.而没有任何附加分级结构的光滑 半球形结构在施加压力产生变形时,接触面积远小 于具有分级结构的传感模型,其灵敏度 (2 kPa⁻¹) 也远小于具有分级结构传感器 (8.4 kPa⁻¹).

一般而言,在活性层材料中添加空隙,因空气 对变形无有效的抵抗作用,可以使其在一定的压力 下更容易变形.因此通过设计具有多孔结构的复合 微凸体,也可以构建高灵敏度的柔性压阻式压力传 感器.Yang等^[65]在具有多孔金字塔结构的 PDMS 上沉积了导电聚合物聚吡咯 (PPy)作为活性层材 料 (图 6(f)).由于多孔金字塔结构使得传感器压缩 模量较低,随着施加压力的增大, PPy 与电极之间 的接触面积增大,从相对电流随压力变化的曲线图 可以看出,在低压力范围内具有多孔金字塔结构的 传感器灵敏度 (449 kPa⁻¹)比具有实心金字塔结构 的传感器 (81 kPa⁻¹)大得多 (图 6(g)).

柔性压阻型压力传感器不仅需要良好的导电 性,还应具有优良的机械弹性和高压缩性.具有三 维多孔结构的导电海绵或气凝胶因其质量轻、多孔 的层次结构和独特的电学性能等优点成为进一步 优化柔性压阻型压力传感器传感性能的理想选 择[84,127-132]. 根据制备工艺的不同, 三维多孔结构 的设计方法可以分为弹性体模板法和基于纳米材 料的冷冻干燥法. 弹性体模板法是一种简单、直 接、高效的三维多孔结构设计方法. 直接在弹性体 聚合物三维多孔结构上沉积一层导电材料制备的 柔性压阻型压力传感器,能够保持低模量高分子弹 性体良好的弹性. 例如 Luo 等 [98] 通过常压化学气 相沉积工艺在镍泡沫上生长了三维石墨烯网络,然 后引入弹性模量可控的 PDMS 基体浸润包覆石墨 烯-镍泡沫,最后利用盐酸 (HCl) 刻蚀掉 Ni, 最终 得到以 PDMS 为弹性体模板的石墨烯-PDMS 空 心结构. 该压力传感器在 60 kPa 的线性范围内, 传感器的灵敏度达到 15.9 kPa⁻¹, 并且具有快速响 应时间 (1.2 ms) 和高稳定性 (图 7(a)). Yue 等^[127] 选择孔隙率在 97% 以上、孔径为 30—130 µm 的三 聚氰胺海绵作为模板.由于海绵的多孔结构,它表 现出良好的压缩性能,在压缩到体积的95%以上 后可完全恢复到初始状态. 然后将三聚氰胺海绵浸 泡在 MXene 溶液中, 让二维的纳米片能够很好地



图 6 (a) 简述了电子皮肤的工作原理.外部压力集中应力在接触点,使互锁型微结构变形,从而导致接触面积和隧穿电流的增加^[48]; (b) 质量分数为 8% 碳纳米管的不同传感器结构的压力敏感性比较:平面型 (黑色)、半球型 (红色) 和互锁型微结构 (蓝色)^[48]; (c) 具有互锁结构的 Ti₃C₂/天然微囊体生物复合薄膜柔性传感器示意图^[126]; (d) 手指不同角度弯曲时, Ti₃C₂/天然微囊体柔性传感器的相对电流变化^[126]; (e) 分层结构的石墨烯 /PDMS 的单个结构图像,传感器组装的示意图及压力传感器的工作原理^[90]; (f) 基于 PPy 接枝多孔金字塔介质层的压力传感器结构^[65]; (g) 基于 PPy 接枝多孔/固体金字塔介质层的压力传感器的电流随压力变化关系^[65]

Fig. 6. (a) Schematic showing the working principle of the electronic skin. The external pressure concentrates stress at the contact spots, deforming the microdomes, which in turn causes an increase in the contact area and the tunneling currents^[48]; (b) the comparison of pressure sensitivities of different sensor structures for 8 wt%: planar (black), microdome (red), and interlocked microdome (blue)^[48]; (c) schematic illustration of the Ti_3C_2/NMC biocomposite film-based flexible sensors with interlocked structure^[126]; (d) relative current change of Ti_3C_2/NMC flexible sensor in response to various angle bending^[126]; (e) image of the individual structure of hierarchically structured graphene/PDMS Array, and schematic illustration of sensor assembly and operating principle of the pressure sensor^[99]; (f) schematic of contact resistance-based pressure sensor based on PPy-grafted porous pyramid dielectric layer^[65].

锚定在海绵上,并将其应用于以绝缘聚乙烯醇纳米 线作为间隔材料的压阻式传感器中(图7(b)),这 种传感器具有宽压力范围、高灵敏(小于5.37 kPa 区域的灵敏度为147 kPa⁻¹,在5.37—18.56 kPa时 的灵敏度区域为442 kPa⁻¹),以及超过1万次循环 的优异耐久性等特点(图7(c)).

基于纳米材料的冷冻干燥法是指纳米材料中 的溶剂在减压作用下直接从固相升华到气相的脱 溶剂过程.在冷冻过程中,纳米材料被浓缩和包裹 在溶剂晶体边界.随着晶体的生长,晶体膨胀使纳 米材料被锁定在三维网络中.溶剂升华完全后就可 以得到三维多孔结构.通过控制冷冻干燥工艺条 件(溶剂体系、冷冻方向、冷冻速率、干燥速度 等)可以调节三维多孔结构的孔径和尺寸分布,从 而达到优化柔性压阻型压力传感器传感性能的目 的^[133,134].例如 Lv 等^[128]利用冷冻干燥法制备了一 种气泡超轻型石墨烯压阻型压力传感器(图 7(d)). 所获得的石墨烯三维多孔结构即使在 95% 的压缩 应变下也表现出优异的弹性,并以具有超快的速度 (1085 mms⁻¹) 反弹回复.由于内部高度空腔分支化的结构,其压力灵敏度达到了 229.8 kPa⁻¹,远高于其他石墨烯材料 (图 7(e)). Xiao 等^[129]利用冷冻干燥法制备了氧化石墨烯气凝胶,在此基础上将甲基三乙氧基硅烷沉积到氧化石墨烯气凝胶中,制备了硅烷偶联剂交联改性石墨烯气凝胶.改性后的石墨烯气凝胶具有超高的压缩恢复能力 (99.5%),较高的能量损失系数和循环稳定性.此外,由于相邻石墨烯片层之间的作用力增强使器件电阻对外加压力高度敏感,因此获得了高灵敏度 (-67.1 kPa⁻¹)和低检测限 (< 30 Pa).

通过对活性层材料进行微结构设计可以提高 传感器的传感性能,但在已有微结构设计类型基础 上如何进一步提高传感器的传感性能将面临更 严峻的挑战.一方面,需要在增加形变时提高单一 微凸体结构的接触面积来增加器件的灵敏度.单一 微凸体结构的设计方法主要包括光刻模板法^[32]、



图 7 (a) 具有中空结构的石墨烯复合材料的制备工艺^[98]; (b) MXene 基海绵的制备工艺^[127]; (c) 加载-卸载 1 万次循环的 MXene 基压力传感器的稳定性能^[127]; (d) 发泡石墨烯传感器的制备说明^[128]; (e) 发泡石墨烯传感器的压力-响应曲线^[128]

Fig. 7. (a) Fabrication process of hollow-structured graphene composite^[98]; (b) schematic illustration of fabrication procedure of MXene-sponge^[127]; (c) stability performance of the pressure sensor with loading-unloading 10000 cycles^[127]; (d) illustrations for the preparation of sparkling graphene block^[128]; (e) pressure-response curve for the sparkling graphene block^[128].

砂纸模板法[112]等,为了进一步增加微凸体结构的 接触面积,研究人员利用仿生模板法制备了具有多 层级的复合微凸体结构,例如以玫瑰花瓣表面[135] 或者荷叶表面[18]为模板制备多尺度、多层次的微 凸体结构,极大的增加了活性层材料表面的粗糙层 度及褶皱程度. 实际上, 天然的微纳米结构在我们 的身边无处不在,仿生模板法将是一种十分便捷有 效的结构优化方法. 除此之外, 通过多角度控制传 感层层数、电导率及厚度也将是未来实现理想线性 特性传感器的方向. 另一方面对三维多孔结构进行 分级处理可以有效提高柔性压阻式压力传感器的 灵敏度和传感范围. 例如将 3D 打印技术与三维多 孔结构的设计相结合制备均匀的分级多孔结构[136], 在压力加载下不同层级的多孔结构之间会有更 大的接触面积,导致接触电阻减小.同时,多孔结 构中的纳米颗粒组分被更紧密地包复, 增强了导电 通路.

4 功能应用

随着人工智能与纳米材料研究的协同发展,对 柔性传感器的研究逐渐向着实际应用领域迈进.柔 性传感器已经具备应用于电子皮肤感知^[67]和健康 检测^[68]等领域的能力(图 3).一方面,人们对于自 身健康状况越来越重视,对于自身健康监测的需求 越来越明显,包括实时监测人体运动行为、心率和 呼吸率、脉搏、血压等^[70,137,138];另一方面,传感器 可以用于构建电子皮肤帮助残疾人恢复在事故中 丧失的感知能力或者构建机器人仿生皮肤等^[139–141]. 而柔性压阻式压力传感器正是电子皮肤感知和健 康监测必不可缺少的一部分. Cheng 等^[67]利用砂 纸为模板制备柔性 PDMS 基底,来模仿天然皮肤 的功能,用新型二维材料 MXene 作为感应层,得到 了灵敏度优良的器件(151.4 kPa⁻¹)(图 8(a)).柔性



图 8 (a)"MXene 基仿生皮肤"的设计与组装^[67], MXene 基压阻传感器阵列及相应压力分布的检测, 压力传感器用于检测机器人运动行为; (b) 信号以电流变化的形式响应来自弯曲手指、弯曲手腕、腕部脉搏、吞咽动作等^[67]; (c) 无线健康监测系统在行走和 跑步过程中的应用图像^[29]

Fig. 8. (a) Design and assembly of piezoresistive sensors with bionic spinous microstructure, photograph of the array of MXenebased piezoresistive sensor and detection of the corresponding pressure distributions, and photograph of the pressure sensor assembled on a robot and detection of its response to the motion behavior^[67]; (b) the signal responses in the form of current changes come from finger bending, wrist bending, wrist pulse, throat swallowing^[67]; (c)image of wireless health monitoring system applied during the process of walking and running^[29]. 传感器连接到机器人关节表面可以模仿皮肤的功 能对机器人的运动进行感知,同时将器件贴附在喉 咙处可以测量吞咽的动作,附着在脉搏处可以测量 脉搏跳动及测量手指和手腕弯曲情况 (图 8(b)). 此类高灵敏度的柔性压力传感器可以结合集成电 子设备整合到服装上或者直接贴合到人体皮肤,用 于身体其他参数的测量,包括呼吸和心跳等极其微 小的皮肤形变. 通过这类集成设备, 可穿戴电子传 感器能够收集人体生理参数. He 等^[29] 以石墨烯为 活性传感层制备了一种具有良好稳定性和较高峰 值信噪比的柔性压阻式压力传感器.同时建立了一 种高精度无线的可穿戴脉冲监测系统,可以准确收 集人体在步行或者跑步状态下非常微弱的实时脉 搏信号 (图 8(c)). 该可穿戴系统有望为个性化健康 监测提供更丰富、更准确的信息,并应用于医疗诊 断领域.

5 结论与展望

近十几年来,大量的科研工作者围绕柔性压阻 式压力传感器展开了研究,并取得了重大进展.在 此基础上我们总结了柔性压阻式压力传感器的研 究进展,重点阐述了其内在的应用原理和影响传感 器传感性能的潜在因素,期望能够为新型结构传感 器的探索和高性能传感器的构建提供更好的认识. 我们认为通过活性层材料种类的筛选及微结构的 合理设计,可以进一步提高材料的传感范围、灵敏 度和稳定性,从而实现柔性压阻式压力传感器在人 工智能、机器人电子皮肤、可穿戴设备及健康监测 领域的实际应用.

尽管柔性压阻式压力传感器的研究取得了长 足的进展,但仍应探索新的传感机制和微结构设计 类型,以开发出综合性能更加优异的压力传感器. 目前来看,如何同时实现柔性压力传感器的高灵敏 度和大压缩范围等性能问题还亟待解决.此外,柔 性压力传感器在人体上或者恶劣的环境下的实际 应用受到较大限制,所以研制更加环境友好的传感 器是未来的研究重点.

随着研究的深入,将赋予柔性压力传感器更多 的功能,包括自愈合和生物兼容性等.未来的主要 问题是如何将多种传感功能和电源集成到一个单 一的技术器件中,比如开发类似人类皮肤的多功能 集成系统,需要将多种电子元件和传感器集成到微 小的软基板上,从而需要大面积、低成本的集成和 制造技术.同时多功能化的传感器将产生大量电信 号信息,如何收集和维护这些数量庞大的信号,以 及如何保证集成式传感器的功能性和长期稳定性 还需要进一步探讨.因此,多功能柔性压力传感设 备将成为下一代可穿戴应用的主流.

参考文献

- [1] Meng J, Li Z 2020 Adv. Mater. **32** 2000130
- [2] Trung T Q, Lee N E 2016 Adv. Mater. 28 4338
- [3] Hua Q, Sun J, Liu H, Bao R, Yu R, Zhai J, Pan C, Wang Z L 2018 Nat. Commun. 9 244
- [4] Li J, Bao R R, Tao J, Peng Y Y, Pan C F 2018 J. Mater. Chem. C 6 11878
- [5] Amit M, Chukoskie L, Skalsky A J, Garudadri H, Ng T N 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1905241
- [6] Mannsfeld S C B, Tee B C K, Stoltenberg R M, Chen C V H H, Barman S, Muir B V O, Sokolov A N, Reese C, Bao Z 2010 Nat. Mater. 9 859
- [7] Konishi S, Hirata A 2019 Sci. Rep. 9 15634
- [8] $\,$ Jeon J, Lee H B R, Bao Z 2013 Adv. Mater. 25 850 $\,$
- [9] Zhou J, Gu Y, Fei P, Mai W, Gao Y, Yang R, Bao G, Wang Z L 2008 Nano Lett. 8 3035
- [10] Han Z, Liu L, Zhang J, Han Q, Wang K, Song H, Wang Z, Jiao Z, Niu S, Ren L 2018 Nanoscale 10 15178
- [11] Guo H, Lan C, Zhou Z, Sun P, Wei D, Li C 2017 Nanoscale 9 6246
- [12] Ma L, Wu R, Patil A, Zhu S, Meng Z, Meng H, Hou C, Zhang Y, Liu Q, Yu R, Wang J, Lin N, Liu X Y 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1904549
- [13] Tien N T, Jeon S, Kim D I, Trung T Q, Jang M, Hwang B U, Byun K E, Bae J, Lee E, Tok J B H, Bao Z, Lee N E, Park J J 2014 Adv. Mater. 26 796
- [14] Huang Y, Fan X, Chen S C, Zhao N 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1808509
- [15] Xiong Y, Shen Y, Tian L, Hu Y, Zhu P, Sun R, Wong C P 2020 Nano Energy 70 104436
- [16] Nela L, Tang J, Cao Q, Tulevski G, Han S J 2018 Nano Lett. 18 2054
- [17] Luo N, Dai W, Li C, Zhou Z, Lu L, Poon C C Y, Chen S C, Zhang Y, Zhao N 2016 Adv. Funct. Mater. 26 1178
- [18] Shi J, Wang L, Dai Z, Zhao L, Du M, Li H, Fang Y 2018 Small 14 1800819
- [19] Yang J, Luo S, Zhou X, Li J, Fu J, Yang W, Wei D 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 14997
- [20] Nie B, Li R, Cao J, Brandt J D, Pan T 2015 Adv. Mater. 27 6055
- [21] Signore M A, Rescio G, de Pascali C, Iacovacci V, Dario P, Leone A, Quaranta F, Taurino A, Siciliano P, Francioso L 2019 Sci. Rep. 9 17130
- [22] Yang Y, Pan H, Xie G, Jiang Y, Chen C, Su Y, Wang Y, Tai H 2020 Sens. Actuators, A 301 111789
- [23] He W, Sohn M, Ma R, Kang D J 2020 Nano Energy 78 105383
- [24] Yang D, Guo H, Chen X, Wang L, Jiang P, Zhang W, Zhang L, Wang Z L 2020 J. Mater. Chem. A 8 23827
- [25] Wang J, Jiang J, Zhang C, Sun M, Han S, Zhang R, Liang N, Sun D, Liu H 2020 Nano Energy 76 105050
- [26] Guan X, Wang Z, Zhao W, Huang H, Wang S, Zhang Q, Zhong D, Lin W, Ding N, Peng Z 2020 ACS Appl. Mater.

Interfaces **12** 26137

- [27] Ruth S R A, Feig V R, Tran H, Bao Z 2020 Adv. Funct. Mater. 30 2003491
- [28] Li W D, Pu J H, Zhao X, Jia J, Ke K, Bao R Y, Liu Z Y, Yang M B, Yang W 2020 J. Mater. Chem. C 8 16774
- [29] He J, Xiao P, Lu W, Shi J, Zhang L, Liang Y, Pan C, Kuo S W, Chen T 2019 Nano Energy 59 422
- [30] He J, Zhang Y, Zhou R, Meng L, Chen T, Mai W, Pan C 2020 J. Materiomics 6 86
- [31] Wu Q, Qiao Y, Guo R, Naveed S, Hirtz T, Li X, Fu Y, Wei Y, Deng G, Yang Y, Wu X, Ren T L 2020 ACS Nano 14 10104
- [32] Park J, Kim J, Hong J, Lee H, Lee Y, Cho S, Kim S W, Kim J J, Kim S Y, Ko H 2018 NPG Asia Mater. 10 163
- [33] Shu Y, Tian H, Yang Y, Li C, Cui Y, Mi W, Li Y, Wang Z, Deng N, Peng B, Ren T L 2015 Nanoscale 7 8636
- [34] Fiorillo A S, Critello C D, Pullano S A 2018 Sens. Actuators, A 281 156
- [35] Naumov P, Huangfu S, Wu X, Schilling A, Thomale R, Felser C, Medvedev S, Jeschke H O, von Rohr F O 2019 *Phys. Rev. B* 100 155113
- [36] Cao M, Su J, Fan S, Qiu H, Su D, Li L 2021 Chem. Eng. J.
 406 126777
- [37] Haniff M A S M, Hafiz S M, Huang N M, Rahman S A, Wahid K A A, Syono M I, Azid I A 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 15192
- [38] Pereira V M, Castro Neto A H, Peres N M R 2009 Phys. Rev. B 80 045401
- [39] Lipomi D J, Lee J A, Vosgueritchian M, Tee B C K, Bolander J A, Bao Z 2012 Chem. Mater. 24 373
- [40] Chen Z, Ming T, Goulamaly M M, Yao H, Nezich D, Hempel M, Hofmann M, Kong J 2016 Adv. Funct. Mater. 26 5061
- [41] Choi J, Kwon D, Kim K, Park J, Orbe D D, Gu J, Ahn J, Cho I, Jeong Y, Oh Y, Park I 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 1698
- [42] Chen M, Luo W, Xu Z, Zhang X, Xie B, Wang G, Han M 2019 Nat. Commun. 10 4024
- [43] Zhao Z, Zhang J, Zhang J, Li C, Li Y, Wang X 2017 Sens. Actuators, A 263 648
- [44] Strümpler R, Glatz-Reichenbach J 1999 J. Electroceram. 3 329
- [45] Wang M, Gurunathan R, Imasato K, Geisendorfer N R, Jakus A E, Peng J, Shah R N, Grayson M, Snyder G J 2019 Adv. Theory Simul. 2 1800125
- [46] Wang S, Chen G, Niu S, Chen K, Gan T, Wang Z, Wang H, Du P, Leung C W, Qu S 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 48331
- [47] Hu N, Karube Y, Yan C, Masuda Z, Fukunaga H 2008 Acta Mater. 56 2929
- [48] Park J, Lee Y, Hong J, Ha M, Jung Y D, Lim H, Kim S Y, Ko H 2014 ACS Nano 8 4689
- [49] Sreeprasad T S, Rodriguez A A, Colston J, Graham A, Shishkin E, Pallem V, Berry V 2013 Nano Lett. 13 1757
- [50] Amjadi M, Pichitpajongkit A, Lee S, Ryu S, Park I 2014 ACS Nano 8 5154
- [51] Simmons J G 1963 J. Appl. Phys. 34 1793
- [52] Yang H, Yuan L, Yao X, Fang D 2020 J. Mech. Phys. Solids 139 103943
- [53] Higashisaka T, Nagato K, Tomizawa M, Tanaka E, Watanabe H, Nakao M 2019 *Microelectron. Eng.* 216 111058
- [54] Hamedi M, Atashparva M 2017 Weld. World **61** 269
- [55] Matsuda Y, Deng W Q, Goddard W A 2010 J. Phys. Chem. C 114 17845

- [56] Paulson S, Helser A, Nardelli M B, Taylor R M, Falvo M, Superfine R, Washburn S 2000 Science 290 1742
- Timsit R S 1999 IEEE Trans. Compon. Packag. Technol. 22 85
- [58] Gao L, Zhu C, Li L, Zhang C, Liu J, Yu H D, Huang W 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 25034
- [59] Doshi S M, Thostenson E T 2018 ACS Sens. 3 1276
- [60] Guo Y, Zhong M, Fang Z, Wan P, Yu G 2019 Nano Lett. 19 1143
- [61] Lee D, Lee H, Jeong Y, Ahn Y, Nam G, Lee Y 2016 Adv. Mater. 28 9364
- [62] Wang Y, Zhu C, Pfattner R, Yan H, Jin L, Chen S, Molina-Lopez F, Lissel F, Liu J, Rabiah N I, Chen Z, Chung J W, Linder C, Toney M F, Murmann B, Bao Z 2017 Sci. Adv. 3 e1602076
- [63] Jang H H, Park J S, Choi B 2019 Sens. Actuators, A 286 107
- [64] Choong C L, Shim M B, Lee B S, Jeon S, Ko D S, Kang T H, Bae J, Lee S H, Byun K E, Im J, Jeong Y J, Park C E, Park J J, Chung U I 2014 Adv. Mater. 26 3451
- [65] Yang J C, Kim J O, Oh J, Kwon S Y, Sim J Y, Kim D W, Choi H B, Park S 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 19472
- [66] Qiu L, Liu J Z, Chang S L Y, Wu Y, Li D 2012 Nat. Commun. 3 1241
- [67] Cheng Y, Ma Y, Li L, Zhu M, Yue Y, Liu W, Wang L, Jia S, Li C, Qi T, Wang J, Gao Y 2020 ACS Nano 14 2145
- [68] Chu Y, Zhong J, Liu H, Ma Y, Liu N, Song Y, Liang J, Shao Z, Sun Y, Dong Y, Wang X, Lin L 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1803413
- [69] Zhang Z, Zhang Y, Jiang X, Bukhari H, Zhang Z, Han W, Xie E 2019 Carbon 155 71
- [70] Gao Y, Ota H, Schaler E W, Chen K, Zhao A, Gao W, Fahad H M, Leng Y, Zheng A, Xiong F, Zhang C, Tai L C, Zhao P, Fearing R S, Javey A 2017 Adv. Mater. 29 1701985
- [71] Kim G, Cho S, Chang K, Kim W S, Kang H, Ryu S P, Myoung J, Park J, Park C, Shim W 2017 Adv. Mater. 29 1606120
- [72] Zheng M, Li W, Xu M, Xu N, Chen P, Han M, Xie B 2014 *Nanoscale* 6 3930
- [73] Huang C B, Witomska S, Aliprandi A, Stoeckel M A, Bonini M, Ciesielski A, Samorì P 2019 Adv. Mater. 31 1804600
- [74] Zhao Y, Song J G, Ryu G H, Ko K Y, Woo W J, Kim Y, Kim D, Lim J H, Lee S, Lee Z, Park J, Kim H 2018 Nanoscale 10 9338
- [75] Htwe Y Z N, Chow W S, Suriati G, Thant A A, Mariatti M 2019 Synth. Met. 256 116120
- [76] Vuorinen T, Niittynen J, Kankkunen T, Kraft T M, Mäntysalo M 2016 Sci. Rep. 6 35289
- [77] Hassan G, Khan M U, Bae J, Shuja A 2020 Sci. Rep. 10 18234
- [78] Liu T, Liu M, Dou S, Sun J, Cong Z, Jiang C, Du C, Pu X, Hu W, Wang Z L 2018 ACS Nano 12 2818
- [79] Yeo W H, Kim Y S, Lee J, Ameen A, Shi L, Li M, Wang S, Ma R, Jin S H, Kang Z, Huang Y, Rogers J A 2013 Adv. Mater. 25 2773
- [80] Wu H, Liu Q, Du W, Li C, Shi G 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 3895
- [81] Wang Z, Volinsky A A, Gallant N D 2014 J. Appl. Polym. Sci. 131 4105
- [82] Tahk D, Lee H H, Khang D Y 2009 Macromolecules 42 7079
- [83] Li J, Orrego S, Pan J, He P, Kang S H 2019 Nanoscale 11 2779
- [84] Ma Z, Wei A, Ma J, Shao L, Jiang H, Dong D, Ji Z, Wang

Q, Kang S 2018 Nanoscale 10 7116

- [85] Lee D, Kim J, Kim H, Heo H, Park K, Lee Y 2018 Nanoscale 10 18812
- [86] Kou H, Zhang L, Tan Q, Liu G, Dong H, Zhang W, Xiong J 2019 Sci. Rep. 9 3916
- [87] Schlicke H, Kunze S, Rebber M, Schulz N, Riekeberg S, Trieu H K, Vossmeyer T 2020 Adv. Funct. Mater. 30 2003381
- [88] Schlicke H, Rebber M, Kunze S, Vossmeyer T 2016 Nanoscale 8 183
- [89] Tang Y, Gong S, Chen Y, Yap L W, Cheng W 2014 ACS Nano 8 5707
- [90] Gong S, Schwalb W, Wang Y, Chen Y, Tang Y, Si J, Shirinzadeh B, Cheng W 2014 Nat. Commun. 5 3132
- [91] Li Y, Han D, Jiang C, Xie E, Han W 2019 Adv. Mater. Technol. 4 1800504
- [92] Wu J, Li H, Lai X, Chen Z, Zeng X 2020 Chem. Eng. J. 386 123998
- [93] Azhari S, Termeh Yousefi A, Tanaka H, Khajeh A, Kuredemus N, Mansouri Bigdeli M, Hamidon M N 2017 Sens. Actuators, A 266 158
- [94] Chen H, Su Z, Song Y, Cheng X, Chen X, Meng B, Song Z, Chen D, Zhang H 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1604434
- [95] Mohammad Haniff M A S, Muhammad Hafiz S, Wahid K A A, Endut Z, Wah Lee H, Bien D C S, Abdul Azid I, Abdullah M Z, Ming Huang N, Abdul Rahman S 2015 Sci. Rep. 5 14751
- [96] Mattevi C, Kim H, Chhowalla M 2011 J. Mater. Chem. 21 3324
- [97] Zhu S E, Ghatkesar M K, Zhang C, Janssen G C A M 2013 Appl. Phys. Lett. 102 161904
- [98] Luo N, Huang Y, Liu J, Chen S C, Wong C P, Zhao N 2017 Adv. Mater. 29 1702675
- [99] Bae G Y, Pak S W, Kim D, Lee G, Kim D H, Chung Y, Cho K 2016 Adv. Mater. 28 5300
- [100] Pang Y, Tian H, Tao L, Li Y, Wang X, Deng N, Yang Y, Ren T L 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 26458
- [101] Zhu B, Niu Z, Wang H, Leow W R, Wang H, Li Y, Zheng L, Wei J, Huo F, Chen X 2014 Small 10 3625
- [102] Yang T, Wang W, Zhang H, Li X, Shi J, He Y, Zheng Q, Li Z, Zhu H 2015 ACS Nano 9 10867
- [103] Sheng L, Liang Y, Jiang L, Wang Q, Wei T, Qu L, Fan Z 2015 Adv. Funct. Mater. 25 6545
- [104] Shi X, Liu S, Sun Y, Liang J, Chen Y 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1800850
- [105] Van Lier G, Van Alsenoy C, Van Doren V, Geerlings P 2000 Chem. Phys. Lett. 326 181
- [106] Dillon A D, Ghidiu M J, Krick A L, Griggs J, May S J, Gogotsi Y, Barsoum M W, Fafarman A T 2016 Adv. Funct. Mater. 26 4162
- [107] Lipatov A, Lu H, Alhabeb M, Anasori B, Gruverman A, Gogotsi Y, Sinitskii A 2018 Sci. Adv. 4 eaat0491
- [108] Ma Y, Liu N, Li L, Hu X, Zou Z, Wang J, Luo S, Gao Y 2017 Nat. Commun. 8 1207
- [109] Ma Y, Yue Y, Zhang H, Cheng F, Zhao W, Rao J, Luo S, Wang J, Jiang X, Liu Z, Liu N, Gao Y 2018 ACS Nano 12 3209
- [110] Wang L, Zhang M, Yang B, Tan J, Ding X 2020 ACS Nano 14 10633
- [111] Gao Y, Yan C, Huang H, Yang T, Tian G, Xiong D, Chen N, Chu X, Zhong S, Deng W, Fang Y, Yang W 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1909603
- [112] Wang Z, Wang S, Zeng J, Ren X, Chee A J Y, Yiu B Y S, Chung W C, Yang Y, Yu A C H, Roberts R C, Tsang A C

O, Chow K W, Chan P K L 2016 Small 12 3827

- [113] Pan H, Xie G, Pang W, Wang S, Wang Y, Jiang Z, Du X, Tai H 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 38805
- [114] Teixeira J, Horta-Romarís L, Abad M J, Costa P, Lanceros-Méndez S 2018 Materials & Design 141 1
- [115] Han S, Jiao F, Khan Z U, Edberg J, Fabiano S, Crispin X 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1703549
- [116] Han S, Alvi N U H, Granlöf L, Granberg H, Berggren M, Fabiano S, Crispin X 2019 Adv. Sci 6 1802128
- [117] Wagner S, Yim C, McEvoy N, Kataria S, Yokaribas V, Kuc A, Pindl S, Fritzen C P, Heine T, Duesberg G S, Lemme M C 2018 Nano Lett. 18 3738
- [118] Si Y, Wang X, Yan C, Yang L, Yu J, Ding B 2016 Adv. Mater. 28 9512
- [119] Wang Q, Jian M, Wang C, Zhang Y 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1605657
- [120] Li X, Fan Y J, Li H Y, Cao J W, Xiao Y C, Wang Y, Liang F, Wang H L, Jiang Y, Wang Z L, Zhu G 2020 ACS Nano 14 9605
- [121] He R, Yang P 2006 Nat. Nanotechnol. 1 42
- [122] Ghosh R, Song M S, Park J, Tchoe Y, Guha P, Lee W, Lim Y, Kim B, Kim S W, Kim M, Yi G C 2021 Nano Energy 80 105537
- [123] Pandey V, Mandal A, Sisle S, Gururajan M P, Dusane R O 2020 Sens. Actuators, A 316 112372
- [124] Peng S, Blanloeuil P, Wu S, Wang C H 2018 Adv. Mater. Interfaces 5 1800403
- [125] Pang Y, Zhang K, Yang Z, Jiang S, Ju Z, Li Y, Wang X, Wang D, Jian M, Zhang Y, Liang R, Tian H, Yang Y, Ren T L 2018 ACS Nano 12 2346
- [126] Wang K, Lou Z, Wang L, Zhao L, Zhao S, Wang D, Han W, Jiang K, Shen G 2019 ACS Nano 13 9139
- [127] Yue Y, Liu N, Liu W, Li M, Ma Y, Luo C, Wang S, Rao J, Hu X, Su J, Zhang Z, Huang Q, Gao Y 2018 Nano Energy 50 79
- [128] Lv L, Zhang P, Xu T, Qu L 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 22885
- [129] Xiao J, Tan Y, Song Y, Zheng Q 2018 J. Mater. Chem. A 6 9074
- [130] Yao H B, Ge J, Wang C F, Wang X, Hu W, Zheng Z J, Ni Y, Yu S H 2013 Adv. Mater. 25 6692
- [131] Cao X, Zhang J, Chen S, Varley R J, Pan K 2020 Adv. Funct. Mater. 30 2003618
- [132] Tsui M N, Islam M F 2017 Nanoscale 9 1128
- [133] Ding Y, Xu T, Onyilagha O, Fong H, Zhu Z 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 6685
- [134] Deville S, Saiz E, Nalla R K, Tomsia A P 2006 Science 311 515
- [135] Yu S, Li L, Wang J, Liu E, Zhao J, Xu F, Cao Y, Lu C 2020 Adv. Funct. Mater. **30** 1907091
- [136] Wang Z, Guan X, Huang H, Wang H, Lin W, Peng Z 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1807569
- [137] Huang Y, Chen Y, Fan X, Luo N, Zhou S, Chen S C, Zhao N, Wong C P 2018 *Small* 14 1801520
- [138] Shin K Y, Lee J S, Jang J 2016 Nano Energy 22 95
- [139] Gerratt A P, Michaud H O, Lacour S P 2015 Adv. Funct. Mater. 25 2287
- [140] Zhan Z, Lin R, Tran V T, An J, Wei Y, Du H, Tran T, Lu W 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 37921
- [141] Tee B C K, Chortos A, Berndt A, Nguyen A K, Tom A, McGuire A, Lin Z C, Tien K, Bae W G, Wang H, Mei P, Chou H H, Cui B, Deisseroth K, Ng T N, Bao Z 2015 Science 350 313

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Advances in flexible piezoresistive pressure sensor^{*}

Li Feng-Chao Kong Zhen Wu Jin-Hua Ji Xin-Yi[†] Liang Jia-Jie[‡]

(School of Mateirials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)
 (Received 5 January 2021; revised manuscript received 4 February 2021)

Abstract

In recent years, the flexible piezoresistive pressure sensor has attracted widespread attention due to the trend of improved wearable electronics applied to the field of electronic skin, disease diagnosis, motion detection and health monitoring. Here in this paper, the latest progress of the exploitation of flexible piezoresistive pressure sensors is reviewed in terms of sensing mechanism, selection of sensing materials, structural design and their advanced application. Firstly, the sensing mechanism of piezoresistive pressure sensors is generally introduced from the band structure of semiconductor materials, seepage theory and tunneling effect of conductive polymer composites and changes in interface contact resistance. Based on these sensing mechanisms, various flexible piezoresistive pressure sensors with high sensitivity, broad sensing range and fast response time have been developed. The selection of composition materials and microstructural design in flexible piezoresistive pressure sensor to implement the optimization of sensing performance are emphatically presented in this review. The composition materials including organic polymer material and inorganic nanomaterial based on twodimensional (2D) materials such as graphene and MXene are intensively exhibited. In addition to the above characteristics, these kinds of pressure sensors exhibit high mechanical reversibility and low detection limit, which is essential for detecting the minor motions like respiratory rate and pulse. Moreover, the well-designed structures applied to the composition analysis are also overviewed, such as the sea urchin-like structure, spongy porous structure and regular structure. Various designed structures provide further properties like stability for the flexible pressure sensor. However, comparing with traditional pressure sensor, the mass production and application of flexible pressure sensor are confronting several barriers, like the high cost of raw materials and relatively complex manufacturing processes. How to achieve the low cost and low energy consumption simultaneously on the basis of excellent performance is still a challenge to expanding the applications of flexible pressure sensor. Novel sensing mechanism, functional materials and synthetic integration are expected to be developed in the future. And also, the potential application of flexible pressure sensor will be further expanded after endowing it with more functions.

Keywords: flexible piezoresistive pressure sensor, sensing mechanism, sensing application

PACS: 07.07.Df

DOI: 10.7498/aps.70.20210023

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51673099, 51872146).

[†] Corresponding author. E-mail: xyji06@nankai.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: liang0909@nankai.edu.cn





Institute of Physics, CAS

基于纳米发电机的触觉传感在柔性可穿戴电子设备中的研究与应用

王闯 鲍容容 潘曹峰

Research and application of flexible wearable electronics based on nanogenerator in touch sensor Wang Chuang Bao Rong-Rong Pan Cao-Feng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 100705 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202157 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20202157 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于压电纳米发电机的柔性传感与能量存储器件

Flexible sensor and energy storage device based on piezoelectric nanogenerator 物理学报. 2020, 69(17): 170701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200784

基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件

Triboelectric nanogenerator based wearable energy harvesting devices 物理学报. 2020, 69(17): 170202 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200867

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展

Research progress of self-powered flexible biomedical sensors 物理学报. 2020, 69(17): 178704 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201012

柔性压力传感器的原理及应用

Sensing mechanisms and applications of flexible pressure sensors 物理学报. 2020, 69(17): 178102 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200987

蚕丝基可穿戴传感器的研究进展

Recent advances in silk-based wearable sensors 物理学报. 2020, 69(17): 178703 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200818

基于变化静电场的非接触式摩擦纳米发电机设计与研究

Design and research of non-contact triboelectric nanogenerator based on changing electrostatic field 物理学报. 2020, 69(23): 230201 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201052
专题:柔性电子

基于纳米发电机的触觉传感在柔性可穿戴 电子设备中的研究与应用^{*}

王闯¹⁾²⁾ 鲍容容^{1)2)†} 潘曹峰^{1)2)‡}

(广西大学物理科学与工程技术学院,南宁 530004)
 (中国科学院北京纳米与能源系统研究所,北京 101400)
 (2020年12月18日收到;2021年1月21日收到修改稿)

柔性可穿戴电子设备因其在人工智能、健康医疗等领域的应用而受到了人们的极大关注. 然而, 如何降低功耗或实现自供能一直是阻碍其广泛应用的瓶颈. 随着纳米发电机与自驱动技术的兴起, 尤其以摩擦纳米发电机 (TENG) 与压电纳米发电机 (PENG) 代表的研究, 为解决可穿戴传感器电源的问题提供了可行的方案. TENG 和 PENG 分别基于摩擦起电效应与压电效应, 可以将机械能转化为电能, 同时具备可拉伸性、生物相容性和自愈性等优良特性, 已经广泛应用于自驱动的触觉传感器的设计制备中, 并作为下一代可穿戴电子设备的技术基础展现出巨大的应用潜力. 基于该领域的最新进展, 本文对 TENG 与 PENG 的机理进行概述, 对其性能优化途径进行归纳, 再结合材料、器件的设计等讨论应力应变与分布、滑移等纳米发电机自驱动传感器的制备与应用研究. 最后, 对自驱动触觉传感器目前存在的问题与挑战进行讨论, 并对未来的发展进行展望.

关键词: 纳米发电机, 可穿戴电子设备, 触觉传感器, 柔性器件 PACS: 07.07.Df, 87.19.lt, 43.60.Qv, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.70.20202157

1 引 言

随着第四次工业革命的推进,诸如物联网、大数据、类人机器人和人工智能等新兴产业和交叉学科的研究浪潮正在爆发.这些功能性电子设备的飞速发展正在改变人们彼此之间及与周围环境进行交流的方式,从而将我们的世界集成到了一个智能信息网络中.可穿戴电子设备因其在智能机器人及健康医疗监测等领域的应用潜力,受到了研究者们的极大关注.这种受到人体皮肤启发的电子设备能对外界刺激进行响应,同时还应具备可拉伸性与自

愈性能等特点.为实现具体功能的应用,需要庞大的传感器网络与人体或机器人进行连接,因此能量的供应至关重要.目前,已经出现了几种形式的绿色和可再生能源,例如磁能、太阳能、热能、机械能、微生物化学能^[1-3].但是,这些电源不可避免的具有成本高昂、应用局限性等问题,成为阻碍其在柔性可穿戴电子设备中应用的瓶颈.

自 2006 年以来, 基于氧化锌 (ZnO) 纳米线的 纳米发电机的首次出现证明了其能够将机械能有 效地转化成电能, 引起了研究人员极大地关注. 随 后多种纳米发电机被开发出来^[4]. 其中最具代表性 的是摩擦纳米发电机 (TENG) 与压电纳米发电机

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: U20A20166, 61675027, 61805015, 61804011)、科技部重点研发专项 (批准号: 2016YFA0202703)、 北京市自然科学基金 (批准号: Z180011) 和深圳市科技计划项目 (批准号: KQTD20170810105439418).

[†] 通信作者. E-mail: baorongrong@binn.cas.cn

[‡] 通信作者. E-mail: cfpan@binn.cas.cn

(PENG). 二者分别基于摩擦起电效应与压电效应 的原理来实现机械能对电能的转化,可作为自驱动 传感器研究的基础,即自身在机械形变作用下能够 产生电信号,响应环境刺激,不需要配置电源.

作为在很多可穿戴电子设备设计基础的触觉 传感器,在功能上可实现如压力及分布、应变、剪 切力和滑动等检测^[5-7].利用纳米发电机可以将机 械能转化为电能的特性,将纳米发电机制备技术与 触觉传感器设计相结合,可以制备出具有自驱动功 能的柔性触觉传感器,可以实现人工智能及生物医 学等诸多领域的应用.同时,近年来纳米科技的发 展,也为该类型传感器实现高性能、新功能、拓展 新应用领域提供了理论基础与技术支持,如:利用 微纳加工技术实现高灵敏、优异检测极限的触觉传 感,以及利用纺织技术实现新型可穿戴器件的制 备等^[8,0].

本文将从三个方面对基于纳米发电机的柔性 触觉传感器领域研究进行总结,即:纳米发电机的 基本原理,纳米发电机的设计与性能优化,基于纳 米发电机的触觉传感器设计及在柔性可穿戴电子 设备中的研究与应用.最后,将结合这些研究的新 进展,展望该领域的新挑战及未来的发展方向.

2 纳米发电机的工作机理

纳米发电机是麦克斯韦方程组中位移电流驱 动的,将机械能转换成电能的器件.对于同性介质 来讲, $P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E$, $D = \varepsilon E$.其中,P代表为极 化场密度, ε 为电介质的介电常数, ε_0 为真空介电 常数,D为位移场.麦克斯韦位移电流 J_D :为

$$J_D = \frac{\partial D}{\partial t} = \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t}.$$
 (1)

与自由电子传导的电流不同,由于随时间变化 的电场及原子束缚电荷的微小运动和材料中电介 质极化,在一般各向同性的介质中,将(1)式右侧 第二项与第一项合并,位移电流变为 $J_D = \varepsilon \partial E / \partial t$. 考虑到极化电荷存在的电介质中,如摩擦起电材料 与压电材料,位移电流中存在由表面静电荷存在的 极化电荷密度 P_{s} .如下式^[10]:

$$J_D = \frac{\partial D}{\partial t} = \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P_s}{\partial t}, \qquad (2)$$

其中,等式右侧第一项是变化的电场所产生的电流,第二项是由表面所带的静电荷产生的极化场而

引起的电流,它是纳米发电机的根本来源与理论 基础.

2.1 **TENG** 的工作机理

TENG 工作机理是基于摩擦起电和静电感应 之间的耦合效应. 当两种不同极性的材料接触时, 由于材料对电子束缚能力不同,导致电荷的转 移^[11]. 当两种材料发生移动时,接触界面产生的电 势差会驱动电子在材料的背电极之间移动,外部运 动产生的机械能转化为电能并产生电信号^[12]. 以 接触分离模式为例,使用介电常数和厚度分别 为 ε_1 , ε_2 和 d_1 , d_2 的两种电介质. 当两个电介质接 触时,表面电荷密度会随着接触次数的增加而增 加,最终达到饱和状态. 摩擦电荷建立的静电场驱 动电子流过外部负载,导致电极中自由电子的积累 $\sigma_1(z,t)$,这是两个电介质间距z(t)的函数. 电介质 1 和电介质 2 的电场分别为 $E_z = \sigma_1(z,t)/\varepsilon_1$, $E_z = \sigma_1(z,t)/\varepsilon_2$, 间隙处的电场为 $E_z = (\sigma_1(z,t) - \sigma_c)/\varepsilon_0$, 两电极间的相对电压差为^[10]

$$V = \sigma_1(z,t) \left[\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2} \right] + z \left[\sigma_1(z,t) - \sigma_c \right] / \varepsilon_0.$$
 (3)

在短路情况下将 (3) 式进行转化, 得出材料内 部转移电流密度:^[10]

$$J_{D} = \frac{\partial D_{z}}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{1}(z,t)}{\partial t}$$
$$= \sigma_{c} \frac{dz}{dt} \frac{d_{1}\varepsilon_{0}/\varepsilon_{1} + d_{2}\varepsilon_{0}/\varepsilon_{2}}{[d_{1}\varepsilon_{0}/\varepsilon_{1} + d_{2}\varepsilon_{0}/\varepsilon_{2} + z]^{2}}$$
$$+ \frac{d\sigma_{c}}{dt} \frac{z}{d_{1}\varepsilon_{0}/\varepsilon_{1} + d_{2}\varepsilon_{0}/\varepsilon_{2}}.$$
(4)

考虑到摩擦电电场引起的外电路中的输运方程,由于外部负载电阻 R 的存在,根据欧姆定律,外部输出电流密度为^[13]

$$RA\frac{\mathrm{d}\sigma_{1}(z,t)}{\mathrm{d}t} = z\sigma_{c}/\varepsilon_{0} - \sigma_{1}(z,t)[d_{1}/\varepsilon_{1} + d_{2}/\varepsilon_{2} + d_{3}/\varepsilon_{3}], \qquad (5)$$

其中, *z*取决于施加力动态过程的时间 *t* 的函数, *A* 为电极的面积.

TENG 共分为四种工作模式. 1) 垂直接触分 离模式: 两种不同极性的材料及两个背电极组成, 如图 1(a) 所示. 在外部压力的作用下, 两种材料相 互接触, 由于材料极性的不同, 这将会在材料的表 面产生相反的电荷. 当撤去压力后两种材料分开而 产生内部电势,在电势差的作用下,电子将被驱动 而在外电路中移动;当材料再次接触时,电势差消 失, 电子反向流动[14-16]. 2) 横向滑动模式: 横向滑 动模式与垂直接触分离模式结构相似,如图 1(b) 所示. 唯一的区别在于垂直分离模式要求两种材料 在垂直方向上分离,而横向滑动模式要求两种材料 在平面内方向分离, 与垂直接触分离模式相比, 横 向滑动可以通过结构高频运行,有利于实现高效输 出^[17-19]. 3) 单电极模式: 如图 1(c) 所示, 单电极模 式的 TENG 与其他类型的纳米发电机不同, 只有 一个电极,可以通过外部物体如人体皮肤等作为摩 擦层. 当外部物体移动时, 电流将会在电极和摩擦 层流动^[20-22]. 4) 自由摩擦层模式: 自由摩擦层模式 是由两个分离的介电摩擦层和一个自由摩擦层组 成,如图1(d)所示.摩擦层进行摩擦电预处理,当 其接近或者离开介电层时将会导致电荷的非对称 分布,该过程使得电子从一个电极流向另一个电 极,以平衡电势分布.该工作模式的理论转化效率 可以达到 100%, 并且损耗极低 [23-25].



图 1 摩擦纳米发电机的工作机理与四种工作模式^[26] (a) 接 触分离模式; (b) 滑动摩擦声式; (c) 单电极模式; (d) 自由 摩擦层模式

Fig. 1. Working mechanism and four working modes of triboelectronic nanogenerator^[26]: (a) Contact-separation mode;
(b) lateral sliding mode; (c) single-electrode mode; (d) freestanding mode.

2.2 压电纳米发电机的工作机理

压电纳米发电机的工作原理是基于材料受到 压力时在两个端面出现电势差驱动外部电路中的 电子迁移,实现机械能与电能之间的转化^[27,28].以 氧化锌 (ZnO) 为例. 如图 2(a) 显示了沿 *c* 轴累积的 四面体配位的 Zn²⁺和 O²⁻. 在初始状态下 (图 2(b)), 正电荷中心和负电荷中心重合,当在施加外部应力



图 2 ZnO 的压电机理^[30] (a) ZnO 原子模型示意图; (b) ZnO 在压缩和拉伸下的极性变化示意图

Fig. 2. The working principle of piezoelectric nanogerator^[30]: (a) Schematic of ZnO atom model; (b) schematic of working mechanism of piezoelectric nano-generator under compression and tension.

产生形变时, 阴离子和阳离子的电荷中心会分离, 从而产生电势差^[29]. 若表面上的压电极化电荷密 度为 $\delta_p(z)$, 电极中自由电子的相应电荷密度为 $\delta(t)$, $\delta_p(z)$ 为压电材料厚度 z 与外加力导致的应力变化 的函数. 对于各向异性的压电材料, 在小而均匀机 械应变下的压电方程和组成方程为^[10]:

$$P_i = e_{ijk} s_{jk},\tag{6}$$

$$\begin{cases} \boldsymbol{T} = \boldsymbol{c}_{\mathrm{E}}\boldsymbol{s} - \boldsymbol{e}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{E}, \\ \boldsymbol{D} = \boldsymbol{e}\boldsymbol{s} + \boldsymbol{k}\boldsymbol{E}, \end{cases}$$
(7)

其中, *s*为机械应变; *T*和*c*_E分别为应力张量和弹性张量; *k*为介电张量. 介电极化所产生的位移电流为^[10]

$$J_D = \frac{\partial P_s}{\partial t} = e_{ijk} \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_{jk}.$$
 (8)

(8) 式表示施加的应变的变化率与压电纳米发电机的输出电流成正比.

位移电流是在纳米发电机内部所产生的电流. 在没有施加外部电场的情况下,位移场是介质中极 化场密度 $D_z = P_z = \sigma_p(z)$,位移电流为^[10]

$$J_{Dz} = \frac{\partial P_z}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{p}(z)}{\partial t}.$$
(9)

(9) 式表示表面极化电荷变化率是观测到的压电纳 米发电机的输出电流.

对于外电路而言, 压电纳米发电机的开路电压 为 $V_{OC} = z\sigma_p(z) / \varepsilon$.由于外部负载 R的存在, 压电 纳米发电机的电流输出方程为^[13]

$$RA\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} = z \left[\sigma_{\mathrm{p}}\left(z\right) - \sigma\left(t\right)\right]/\varepsilon, \qquad (10)$$

其中, A 为电极表面积.

3 纳米发电机的设计与性能优化

在基于纳米发电机的触觉传感器设计中,高灵 敏度、快速响应时间、高分辨率和宽检测范围是保 证其功能良好的重要因素.器件的可拉伸性、透明 性、生物相容性、自愈性等特点在实际应用中的起 到了重要的作用.本节将从材料选择、器件结构设 计、电极设计等方面介绍典型的自驱动柔性触觉传 感器设计与性能优化方案.

3.1 材料选择与性能优化

结合在柔性可穿戴设备中的实际应用,器件的 材料选择在满足器件基本性能的基础上,还应具有 可拉伸性、透明性、自愈合性和生物相容性等特点. 目前研究广泛的柔性导体材料主要是将金属纳米 线 (NW)、金属纳米颗粒 (NP)、碳纳米管 (CNT) 和石墨烯等导电填充料或聚合物嵌入弹性体聚合 物基材中制备的导电弹性体[31-35].这种导电弹性 体可以作为制备 TENG 自驱动触觉传感器的电极 的材料. 近年来有一些生物相容性材料用于 TENG, 例如丝素蛋白等^[36,37]. 基于 PENG 触觉传感器的 功能材料主要以 ZnO、锆钛酸铅 (PZT)、聚偏氟乙 烯 (PVDF、PVDF-TrFE) 等其他压电体材料嵌入 弹性体聚合物基材中制备的压电弹性体为主,也有 的将压电材料直接制备在弹性体基材上,如:聚二 甲基硅氧烷 (PDMS)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、 聚四氟乙烯 (PTFE) 等弹性体基材, 作为 PENG 的主体材料[38-41].

3.2 主体结构层的设计与优化

纳米发电机的性能与接触表面的电荷密度成 比例,电荷密度的平方是量化纳米发电机性能的主 要参数,所以增加电荷产生一直是提高输出功率的 主要策略^[42-44].从材料的设计出发主要有两种方 式:一种是材料表面的微结构化,另一种是材料的 功能化.材料的微结构化可通组装胶体阵列^[44]、软 光刻^[45]、嵌段共聚物组件^[42]和表面纳米材料制 造^[46]等手段来实现,该方法不仅可以增加两种接 触面积来增强摩擦电或压电效应,而且可以提高 传感器的检测灵敏度、检测极限和检测范围.如图 3(a)所示,Fan等^[15]首次展示的TENG 压力传感器通过在摩擦层上制造的金字塔状微结构的PDMS 膜,相比非结构膜其性能提升了 5—6倍.2017年 Chen等^[47]将基于 P(VDF-TrFE)/BaTiO₃纳米复合材料的压电纳米发电机进行微柱结构化,使其输出性能相对于原始 P(VDF-TrFE) 块状薄膜提升了 7.3倍,如图 3(b)所示.

材料的功能化可通过离子掺杂、等离子体处 理、电极化、激光诱导及纳米复合物的形成等方法 来实现^[48-52]. 对于 TENG 的设计来说, 材料的摩 擦电序列表明[53],不同材料失去电子或者吸引电 子的能力不同,通常可以选用具有最强电负性的氟 化物元素作为摩擦材料⁵⁴. 如图 3(c) 所示, 当氟化 乙烯丙烯 (FEP) 基材暴露于负离子空气中进行表 面极化后, 电子从铝到 FEP 表面的转移大大增 加^[55]. 对于 PENG 的设计与材料选择, 2019年 Khalifa 和 Anandhan^[48] 制备聚苯胺/石墨烯相氮 化碳 (PANI/g-C₃N₄) 纳米复合材料, 然后将其分 散在 PVDF 中制备可拉伸透明 PENG. 进而利用 了 g-C₃N₄的β成核活性及各个 PVDF 纳米纤维 内的 PANI 网络而提高了电导率. 其中 gC_3N_4 的 羟基与 PVDF 的氟原子之间的氢键有助于形成β相, 如图 3(d) 所示. 最终提高 PVDF 的 β 相含量 (约 97%). 与原始的 PVDF 纳米纤维相比, 电流输出 方面显示出显著的改善(约1300%).

3.3 电极的优化设计

可穿戴传感器电极的设计应具备柔韧性、可拉 伸性、高透明度及优良的导电性等特点.在实际应 用中,性能优异的电极可以简化器件结构、提升器 件性能并扩展应用领域.碳基材料因为其高电导 率,耐热性等优异的性能受到了研究者们的广泛关 注,而且碳基材料的生物安全性可以避免因金属填 充料泄漏等带来的危害.其中,石墨烯是近年来的 研究热点,对石墨烯进行功能化可以极大的降低电 阻,提升性能.2019年 Chen 等^[56]通过调控可拉伸 褶皱石墨烯 (CG)表面来制备增强型可拉伸 TENG, 如图 4(a)所示,其透光性好,功率密度是普通石墨 烯的 20 倍.如图 4(b)所示,2017年 Yang 等^[57]制 备了一种基于石墨烯复合电极的高性能透明柔性 电极,通过采用导电聚合物 PH1000 的膜对石墨烯 表面进行改性.其电阻由最初的 725 Ω减小到



图 3 主体结构层的设计与性能优化 (a) 微纳加工技术制备的微金字塔与微柱状结构的 TENG 的 SEM 图像^[15]; (b) 表面具有 微柱结构的 PENG 结构示意图^[47]; (c) 在 FEP 表面进行表面极化示意图^[55]; (d) gC₃N₄, PANI 纳米棒, DMF 和 PVDF 链之间相互 作用机制示意图^[48]

Fig. 3. Design and performance optimization of the main structure layer: (a) SEM images of micropyramid and microcolumnar TENG prepared by micro-nano processing techniques^[15]; (b) schematic diagram of PENG structure with microcolumn structure on the surface^[47]; (c) schematic diagram of negative ion implantation on the FEP surface^[55]; (d) schematic diagram of the interaction mechanism between gC_3N_4 , PANI nanorods, DMF and PVDF chains^[48].



图 4 电极的设计与优化 (a)VHB 胶带上的透明及可拉伸双层 CG 照片^[56]; (b) 制造的石墨烯/聚合物混合透明电极的照片^[57]; (c) 具有自愈合功能的可拉伸导体照片^[66]

Fig. 4. Design and optimization of electrode: (a) The photo of stretch image and double layer CG transparency on VHB tape^[56]; (b) the photo of fabrication of the graphene/polymer hybrid transparent electrode^[57]; (c) the photo of stretchable conductor with a self-healing function^[66].

85 Ω, 电流密度可达到 2.4 μA/cm², 功率提升了 140%, 很适合作为薄层透明电极. 与此同时, 以水 凝胶作为电极的材料因其不仅具有优异的可拉伸 性、导电性能和生物相容性, 同时还具备碳基材料 没有的自愈合性能,也受到越来越多的关注^[58-64]. 在可穿戴电子设备的应用中,自愈合材料的应用可 以极大地提高器件的使用寿命^[65].2017年 Parida 等^[66]通过使用 PVA 弹性体作为离子导体来实现 自我愈合的高度透明 (92%) 和高度可拉伸 (700%) 的电极. 在完全切割 300 次后, 该设备可自愈合并 保持稳定的输出特性, 如图 4(c) 所示.

4 基于纳米发电机的自驱动触觉传 感器设计研究

基于 TENG、PENG 的自驱动触觉传感器,可 以在不需要外部电源情况下对外界环境刺激做出 响应,完成对诸如压力及分布、应变、剪切力及滑 动等检测.这些自驱动触觉传感器已经在智能机器 人、健康保健等领域实现了初步的应用.本节将介 绍近几年具有代表性的自驱动触觉传感器,以及其 在柔性可穿戴电子设备中的研究进展.

4.1 压力传感器

压力传感器在是可穿戴设备中应用最为广泛的触觉传感器.其中,灵敏度是压力传感器的最重要性能参数.对于基于纳米发电机的压力传感器, 其灵敏度定义为摩擦电信号或压电信号相对于施加压力曲线的相对变化率.对于相同的外力作用, 高灵敏度的传感器可以产生较大的信号,带来更优 异的信噪比与检测极限,使传感器可以检测细微的 压力变化,如呼吸或动脉脉冲相关变化.2014年 Zhu等^[67]设计了一种自驱动的传感器 (TES),如 图 5(a) 所示. 其中聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 层作为 TES 的摩擦层, 两端制备 ITO 电极形成三 明治结构. 进一步在 FEP 表面制备出均匀的聚合 物纳米线 (PNWs) 进行改性, 极大的提升了其 输出性能. 该设备展现了较高的压力灵敏度, 为 44 mV/Pa (0.09%·Pa⁻¹), 以及最大触摸灵敏度, 为 1.1 V/Pa (2.3%·Pa-1). 基于该器件搭建的无线 警报系统,用手指轻轻按压传感器,就可以触发报 警, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 2020 年 Fan 等 68 在 Science 期刊上报道了一种基于 TENG 的全纺 织品传感器阵 (TATSA), 如图 5(d) 所示. 以制备 的导电尼龙纱线为传感织物材料,采用畦编的方法 制备出全织物传感器,压力灵敏度为 7.84 mV/Pa, 响应时间为 20 ms. 该织物传感器可独立编织成颈 带、护腕、袜子和手套,对脖子、手腕、脚踝和手指 等不同身体部位处的脉搏进行检测.同时,也可以 方便、简单的和衣物编织在一起,形成具有传感功 能的智能服装,用于呼吸和脉搏的多功能传感.如 图 5(e) 所示, 研究人员选择不同年龄的 80 位受试 者,通过与商品化脉搏传感器的输出信号进行对 比,其波形特点完全一致,可以得出 TASTSA 在 脉搏检测方面具有优异的性能.同时,在呼吸监测 功能方面,该器件可以实现睡眠呼吸暂停综合症 和心血管疾病的实时、长期监测,如图 5(f) 所示.



图 5 基于 TENG 的压力传感器 (a) TES 的结构示意图^[67]; (b), (c) 通过手指按压 TES 的无线报警系统与实际输出电压^[67]; (d) TATSA 结构示意图^[68]; (e) 不同年龄段人群脉搏输出信号^[68]; (f) 健康参与者的呼吸信号和 PTT^[68]

Fig. 5. The pressure sensor based on TENG: (a) Schematic diagram of TES^[67]; (b), (c) press TES wireless alarm system with finger and actual output voltage^[67]; (d) schematic diagram of TATSA^[68]; (e) pulse output signals of different age groups^[68]; (f) respiratory signals and PTT of healthy participants^[68]. 如图 6(a) 所示, 2018 年 Li 等^[69] 通过四氟乙烯-六 氟丙烯-乙烯基内脂 (THV)/环状烯烃共聚物 (COC) 制备了基于 PENG 的柔性压力传感器,该器件 具有较高压力灵敏度 (30 mV/kPa,线性度 R² = 0.99963),宽检测范围 (高达 150 kPa).通过搭建模 数转换模块对器件受外力时产生的开路电压进行 收集,可以精确地检测出多种手掌运动时产生的压 力大小.如图 6(b) 和图 6(d) 所示将器件装配在食 指,拇指及手掌侧部位置上,进行轻微的敲击 (约 10 kPa),按压 (约 60 kPa),重击桌面 (约 100 kPa) 的动作.将所显示的电压峰值与商用测力计的测量 结果进行对比.证明该压力传感器具有宽压力检测 范围和高精度的特点.

4.2 应变传感器

基于纳米发电机的自驱动应变传感器可以在 外力作用下实现对不同弯曲和拉伸导致的应变力 的检测,并具有优异的柔性可拉伸性能^[70],对基于 TENG 的应变传感器而言,在不同曲率下的形变 会导致摩擦层接触面积的变化,从而导致产生的电 荷发生改变,进而可量化成相应的电压、电流或电 荷信号输出. 而对于基于 PENG 的形变传感器, 当 材料受到外部应力作用时,材料表面会发生相应的 拉伸或压缩应变,使压电材料内部产生正负极性相 反的极化电荷,当外力消失,材料表面的电荷极性 又恢复到原来状态,因此电荷出现两次极性改变, 进而产生交流电信号. 应变传感在人体运动检测 (行走、跑步等)及健康监测等方面都有应用潜 力^[71]. 2017年 Jin 等^[72]研制了基于 TENG 的自驱 动实时运动检测传感器,将其固定在手上,选择 FEP 作为摩擦层, Al 薄膜为电极, 由于 FEP 比 Al 具有更高的电负性,因此在二者接触过程中 Al 表 面带正电, FEP 表面带负电, 在接触分离过程中将 会产生电信号, 如图 7(a) 所示. 如图 7(b) 所示, 该 设备可以从手指的运动中获取机械能并转化成电 信号.由于手指上部、中部、底部关节与设备的接 触面积不同,在随机的复杂运动情况下,通过分析 信号的大小就可以准确地确定是哪个或者哪几个 关节在运动,如图 7(c) 所示. 2019年 Zou 等^[73], 在 Nature 期刊上报道了一种仿电鳗的可拉伸发电



图 6 基于 PENG 的压力传感器^[09] (a)TVH/COC 压电纳米发电机实物图; (b), (d) 食指敲击, 拇指按压, 重击桌面所检测到的 压力与商用测力计所对应的压力对比图

Fig. 6. The pressure sensor based on PENG^[69]: (a) Physical picture of TVH/COC piezoelectric nanogenerator; (b), (d) the diagram comparing the pressure detected by tapping the index finger, pressing the thumb, and thumping the table with the pressure corresponding to a commercial dynamometer.



图 7 基于 TENG 的应变传感器 (a)TENG 与机械手结合的的照片与示意图^[72]; (b) 在一个接触和分离过程中反向电流信号曲 线^[72]; (c) 中指的两个不同随机运动的转移电荷曲线^[72]; (d) 仿生可拉伸纳米发电机 (BSNG)(填充红色墨水)的一个工作周期的照 片^[73]; (e)BSNG 工作机制示意图^[73]; (f) 基于仿生伸缩性纳米发生器 (BSNG)水下无线多站点人体运动监控系统的示意图^[73] Fig. 7. Strain sensor based on TENG: (a) Photos and schematic diagram of the combination of TENG and manipulator^[72]; (b) reverse current signal during a contact and separation process^[72]; (c) the transfer charge curves of two different random motions in the middle finger^[72]; (d) a photo of a working cycle of the bionic stretchable nanogenerator (BSNG) (filled with red ink)^[73]; (e) schematic diagram of the working mechanism of BSNG^[73]; (f) schematic diagram of underwater wireless multi-site human motion monitoring system based on bionic flexible nanogenerator (BSNG)^[73].

机 (bionic stretchable nanogenerator, BSNG),可 以用于水下传感与能量收集,如图 7(d)所示.该工 作中研究者模仿电鳗发电器官的细胞膜上的离子 通道,构造了一种机械敏感性的仿生通道,用于控 制发电机内部的起电液体的往复运动,从而实现电 能的转化,如图 7(e)所示.两种独特的工作模式使 得 BSNG 在液体环境中可以实现超过 10 V的开 路电压,在干燥条件下可以实现超过 10 V的开 路电压.如图 7(f)所示,BSNG 由于其出色的柔韧 性、可拉伸性、机械响应性和高输出性能等优势, 可用于人体运动监测,在干燥和液体环境中为新一 代可穿戴电子设备提供了一种有前景的替代电源. 2018 年 Kim 等^[74]制备了一种基于氮化硼纳米片 (BNNS)的 PENG 自驱动传感器 (TFPS).如图 8(a) 所示,该器件具备良好的生物相容性和耐高温性 (空气中约 800 ℃),输出功率为 40 μW,能量转化 率为 12.6%.其工作原理基于 BNNS 的压电效应, 对设备施加压力时,产生拉伸应变,表面产生正电 荷增加;如图 8(b)所示,当释放压力时,设备将受 到压缩应变,表面产生相应的负电荷增加,进而产 生交流电信号.将设备贴合于人体的脚、颈部、腕 部和膝盖上,可以区分和检测相应的机械运动,如 图 8(c) 所示.

4.3 压力分布传感器

压力分布传感器可以精确地分辨出物体施加 压力的位置和大小分布,人机交互中应用中是必不 可少的^[75-78].随着纳米加工技术的发展,阵列结构



图 8 基于 PENG 的应变传感器^[74] (a)TFPS 结构示意图; (b)TFPS 工作原理图; (c) 多部位运动所对应的电压输出关系图 Fig. 8. Strain sensor based on PENG^[74]: (a) the structure diagram of TFPS; (b) the schematic diagram TFPS operating; (c) the voltage output diagram corresponding to the multi-position motion.

中电极的设计由之前的独立寻址变成了行列寻址, 从而优化了传感阵列的空间分辨能力[79,80]. 2016年 Wang 等^[81] 开发了一种基于 TENG 的人机交互触 觉传感器件.在这项研究中,灵活的自驱动高分辨 (5 dpi) 传感器矩阵实现了基于单电极模式 (SE) TENG 的 16 × 16 与 32 × 20 像素 (TESM) 的压 力分布传感,可以实时映射单点和多点触觉刺激. 如图 9(a) 展示了改传感器的制备流程:将 PDMS 膜旋涂在顶部作为摩擦层; PET 用作柔性衬底; 沉 积制备的 Ag 电极阵列用作电荷感应元件;背面电 极连接到外部测量设备;涂有乙烯-乙酸乙烯酯共 聚物 (EVA) 的 PET 膜被用作封装层. 图 9(b) 展 示了分辨率为 5 dpi 的 16 × 16 像素 TENG 滑动 传感器,每个像素的边长为 2.5 mm,同时采用了 一种多通道数据采集方法来实现大规模数据处理 和实时触觉成像,如图 9(c) 所示,在单点、双点和 多点的触摸感测下,可以清楚地观察到触摸电极与 未触摸电极之间的电信号差别,证明了多点滑动感 测的可行性和有效性. 当通过形状为数字"3"的手 指在触觉阵列的顶部施加外力时,可以根据同时使 用的输出电压信号作为映射轮廓来显示所呈现出 的像素点,如图 9(d) 所示.近几年基于织物的自驱 动可穿戴设备由于其优异的透气性、舒适性、生物 相容性符合人体皮肤需求等优点受到了极大的关 注. 2020年 Ma 等^[82] 通过静电纺丝技术制造了直 径约 350 µm 的超轻纳米微纤维单电极摩擦电纱 (SETY). SETY 由聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和聚丙 烯腈 (PAN) 杂化纳米纤维作为壳, 导电银丝为核 心,制备成具有纳米-微螺旋纤维束的核-壳结构. SETY 的瞬时输出电压和电流可以分别达到 40.8 V

和 0.705 μA·cm⁻². 由于电子亲和能的差异, 外壳的 纳米纤维和内部的导电线分别用作摩擦材料和导 电电极,如图 9(e)所示.当皮肤(或丙烯酸板)接 触 SETY 时, 电子从皮肤转移到 SETY, 这是由于 PAN/PVDF 纳米纤维的表面电子亲和力高的原 因所导致的. 进一步将 SETY 制作成 8 × 8 dpi 的 阵列传感器. 如图 9(f) 和图 9(g) 所示, 用手指对该 设备进行按压时,产生压力分布图像可以明显地区 分手指腹部、指尖及手指两侧等不同的接触部位. 同时 SETY 还具有较高的敏感性, 可以检测出一 只昆虫接触分离的过程. 基于 PENG 的压力分布 传感器同样具备优异的性能. 2018 年 Wang 等^[83] 通过对 PVDF 进行静电纺丝, 制备了基于 PENG 的仿生单电极压力分布传感器阵列 (SPENG). 该 器件不仅制作工艺简单,而且性能稳定,能实现 16 dpi(4 × 4 dpi)的阵列传感, 如图 10(a) 所示. 当压力施加于在不同的位置时,压力的外部空间分 布可以通过相应的电压信号分布来识别,如图 10(b). 相较于非单电极模式的压力分布传感器,该器件可 以避免因电极短路所导致信号异常,运行稳定性更 加优异.

4.4 滑动传感器

滑动传感器可以对剪切力大小及方向、滑移速 度和距离进行检测,智能触觉传感领域有着重要的 应用^[84-86].滑动传感器的研究尚处于起步阶段,其 挑战是器件结构及电极结构设计.目前报道的滑动 传感器大多数选择基于单电极模式的 TENG 制备. 2015 年 Jing 等^[87]在 Nature 期刊上报道了一篇自 驱动的薄膜滑动传感器,可以用来检测接触物体在



图 9 基于 TENG 的压力分布传感器 (a) 16×16 阵列器件结构示意^[81]; (b) 压力分布监测过程的示意图^[81]; (c) 36×20 矩阵交 叉型电极的器件结构示意图^[81]; (d) 基于 TENG 的压力分布传感器在商用智能手机中的应用^[81]; (e) SETY 的阵列结构示意图^[82]; (f), (g) 单点触碰时压力分布信号示意图及 3D 输出信号示意图^[82]; (h) 昆虫接触传感器时的信号输出曲线^[82]

Fig. 9. Pressure distribution sensor based on TENG: (a) The schematic diagram of device structure of $16 \times 16 \text{ arrys}^{[81]}$; (b) the process diagram of pressure distribution detection^[81]; (c) schematic diagram of device structure of 36×20 matrix crossed electrode^[81]; (d) pressure distribution sensor based on TENG applied for a commercial smart phone^[81]; (e) schematic diagram of the array structure of SETY^[82]; (f), (g) schematic diagram of pressure distribution signal and 3D output signal in single point contact the device^[82]; (h) signal output curve of ainsect contact the sensor^[82].

滑移过程中的速度与方向. 但是该器件的无法同时 检测 X, Y轴方向的运动, 实际应用中通常需要多 个器件组合. 如图 11(a) 所示, 2018 年 Chen 等^[88] 设计了一种受指纹启发的摩擦纳米发电机滑动传 感器 (STENG). 将碳纳米管与 PDMS 混合来制备 类似于指纹的螺旋形结构, 当外部物体接触传感器 时, 由于摩擦起电效应将发生电荷分离, 当外部物 体接触电极 1 时, 其产生的电位要高于其他三个电 极, 进而可以利用不同电极上电位分布信息来有效 区分所施加切向力的方向, 如图 11(b) 所示. 该器 件还可以反映出物体的运动细节信息,例如滑移物 在某个特定位置的速度等. 2018 年 Ren 等^[89] 制备 了一种基于纯弹性材料的自驱动传感器,可以检测 剪切力的方向. 该器件使用炭黑掺杂的聚二甲基硅 氧烷为电极,并做成四分结构, PDMS 薄膜作为作 为介电层,如图 11(c) 所示. 在二者的接触表面制 备微纳结构,用来增加灵敏度. PDMS-CB 电极在 PDMS 基板上整齐排列,设计出具有四分区的单 电极 TENG 的结构,具有良好的柔韧性. 对器件施 加剪切力时,在二维区域内会引起微纳阵列结构的



图 10 基于 PENG 的压力分布传感器^[8] (a)SPENG 的实物照片; (b) 单点触碰时的压力分布的 3D 信号示意图

Fig. 10. The pressure distribution based on PENG^[83]: (a) Physical schematic diagram of SPENG; (b) schematic diagram of 3D output signal under pressure distribution signal at single point contact.



图 11 基于 TENG 的滑动传感器 (a) 指纹结构启发的 TENG 及其工作原理, 包含四个螺旋电极的示意图和照片^[88]; (b) 外部 物体沿着不同方向接触传感器时的电压信号变化图^[88]; (c) TENG 传感器结构设计示意图和照片^[89]; (d) 检测施加斜侧 45°方向切向力的动态输出关系曲线^[89]

Fig. 11. The sliding sensor based on TENG: (a) A schematic diagram and photograph of a fingerprint-structure-inspired TENG and how it works, including four spiral electrodes^[88]; (b) the signal of the voltage when the external object is in contact in different directions^[88]; (c) the schematic diagram and photo of the TENG sensor structure and of real product^[80]; (d) detection of dynamic output of the tangential force in the 45° direction^[89].

剪切变形和 PDMS 膜的弹性变形, 使得在四个电极上引起不同的电位变化, 从而获得剪切力的方向和大小. 该器件不仅可以监测沿着 *X*, *Y*轴方向的切向力, 还可以检测沿 45°方向的切向力, 如图 11(d) 所示.

5 总结与展望

本文从 TENG 与 PENG 的基本原理出发, 对 基于纳米发电机的自驱动触觉设计、性能优化及在 可穿戴电子设备中应用研究进行了总结.纳米发电 机是麦克斯韦方程组中位移电流驱动的,将机械能 转换成电能的器件.利用先进的材料设计及生长以 及微纳加工技术,可以从材料制备、器件结构设 计、电极设计等方面提高纳米发电机的性能,制备 出高灵敏度、宽检测范围、高稳定性的柔性自驱动 触觉传感器,如压力及分布传感器、应变传感器、 剪切力及滑动传感器等.近年来,为了满足人工智 能及健康医疗等领域更加广泛的应用需求,可拉 伸、自愈合、生物兼容性高的新型自驱动触觉传感器也被设计和制备出来,有望为信息技术的进一步发展提供技术基础.

基于自驱动触觉传感器设计研究的挑战主要 集中于以下几个方面:

1) 新型传感材料的设计研究. 从纳米发电机 的原理可以看出, 设计生长强电负性的材料可以大 幅提升传感器的性能, 同时, 实际应用中可拉伸性 能、透明度、稳定性、生物相容性等需求也需要新 型材料设计及制备技术的发展来满足.

2) 多功能自驱动传感器的设计制备. 对于可 穿戴设备的应用, 不仅仅需要触觉传感, 更需要实 现温度、湿度、光学等多物理与触觉信号的集成检 测, 同时避免各种传感器之间信号的相互干扰, 对 于传感器结构及信号采集系统的设计制备都提出 了更高的要求.

3) 自驱动传感系统的设计制备.目前的自驱动传感器研究主要集中于传感器本身,对于整个系统的能耗研究鲜有报道.对于可穿戴电子器件的应用,不仅要考虑传感器本身实现自驱动,更要考虑整个系统能耗的降低,甚至实现全系统自驱动.

自驱动触觉传感器的应用十分广泛,纳米发电 机作为解决这一领域瓶颈问题的可行方法,仍需要 化学、材料、信息等多领域的科学家们的共同努力, 在半导体材料、器件结构设计、系统设计等方面进 行研究.相信在不久的未来基于纳米发电机的自驱 动触觉传感器必将取得重要进展,为国家经济建设 和人民生活水平的提高做出贡献.

参考文献

- [1] Chortos A, Bao Z 2014 Mater. Today 17 321
- [2] Hammock M L, Chortos A, Tee C K, Tok B H, Bao Z 2013 Adv. Mater. 25 5997
- [3] Wang C, Hwang D, Yu Z B, Takei K, Park J, Chen T, Ma B, Javey A 2013 Nat. mater. 12 899
- [4] Wang Z L, Song J H 2006 Science **312** 242
- [5] Tee B C-K, Chortos A, Berndt A, Nguyen A K, Tom A, Mcguire A, Lin Z C, Tien K, Bae W-G, Wang H 2015 Science 350 313
- [6] Zhao G, Zhang Y, Shi N, Liu Z, Zhang X, Wu M, Pan C, Liu H, Li L, Wang Z L 2019 Nano Energy 59 302
- [7] Liu Y, Bao R, Tao J, Li J, Dong M, Pan C 2020 Sci. Bull 65 70
- [8] Wu X, Chen Y, Xing Z, Lam C W K, Pang S S, Zhang W, Ju Z 2019 Adv. Energy Mater. 9 1900343
- [9] Dong K, Deng J, Zi Y, Wang Y, Xu C, Zou H, Ding W, Dai Y, Gu B, Sun B, Wang Z L 2017 Adv. Mater. 29 1702648
- [10] Wang Z L, Lin L, Chen J, Niu S M, Zi Y L 2017

Trieboelectronic Nanogenerators (Beijing: Science Press) p14 (in Chinese) [王中林,林龙,陈俊,牛思森,訾云龙 2017 摩擦纳 米发电机 (北京:科学出版社) 第14页]

- [11] Wang Z L 2014 Faraday Discuss. 176 447
- [12] Zhu G, Peng B, Chen J, Jing Q, Wang Z L 2015 Nano Energy 14 126
- [13] Wang Z L 2020 Nano Energy 68 104272
- [14] Fan F R, Tian Z Q, Zhong L W 2012 Nano Energy 1 328
- [15] Fan F, Lin L, Zhu G, Wu W, Zhang R, Wang Z L 2012 Nano Lett. 12 3109
- [16] Niu S, Wang S, Lin L, Liu Y, Zhou Y, Hu Y, Wang Z L 2013 Energy Environ. Sci. 6 3576
- [17] Niu S, Wang S, Liu Y, Zhou Y, Lin L, Hu Y, Pradel K C, Wang Z L 2014 Energy Environ. Sci. 7 2339
- [18] Zhu G, Chen J, Zhang T J, Jing Q S, Wang Z L 2014 Nat. Commun. 5 3426
- [19] Niu S, Liu Y, Wang S, Lin L, Zhou Y, Hu Y, Wang Z L 2013 Adv. Mater. 25 6184
- [20] Niu S, Liu Y, Wang S, Lin L, Zhou Y, Hu Y, Wang Z L 2014 Adv. Funct. Mater. 24 3332
- [21] Xiong J, Lin M, Wang J, Gaw S L, Parida K, Lee P S 2017 Adv. Energy. Mater. 7 1701243
- [22] Lin M, Parida K, Cheng X, Lee P S 2017 Adv. Mater. Technol-Us. 2 1600186
- [23] Wang S, Xie Y, Niu S, Lin L, Wang Z L 2014 Adv. Mater. 26 2818
- [24] Niu S, Liu Y, Chen X, Wang S, Zhou Y, Lin L, Xie Y, Wang Z L 2015 Nano Energy 12 760
- [25] Xie Y, Wang S, Niu S, Long L, Jing Q, Jin Y, Wu Z, Zhong L W 2014 Adv. Mater. 26 6599
- [26] Chen H, Song Y, Cheng X, Zhang H 2018 Nano Energy 56 252
- [27] Henniker J 1962 Nature **196** 474
- [28] Davies D K 2002 J. Phys. D. 2 1533
- $\begin{tabular}{ll} [29] & Zhong L W \ 2013 \ ACS \ Nano \ 7 \ 9533 \end{tabular}$
- [30]~ Zheng Q, Shi B J, Li Z, Wang Z L, 2017 Adv. Sci. 4 1700029
- [31] Karan S K, Bera R, Paria S, Das A K, Maiti S, Maitra A, Khatua B B 2016 Adv. Energy. Mater. 6 1601016
- [32] Kim M K, Kim M S, Kwon H B, Jo S E, Kim Y 2017 RSC Adv. 7 48368
- [33] Wang X, Song J, Liu J, Wang Z L 2007 Science 316 102
- [34] Zhuang Y, Xu Z, Li F, Liao Z, Liu W 2015 J. Alloys Compd. 629 113
- [35] Fang H, Wang X, Li Q, Peng D, Yan Q, Pan C 2016 Adv. Energy. Mater. 6 1600829
- [36] Gong H, Xu Z, Yang Y, Xu Q, Li X, Cheng X, Huang Y, Zhang F, Zhao J Z, LiS, Liu X, Huang Q, Guo W 2020 *Biosens. Bioelectron.* 169 112567
- [37] Tat T, Libanori A, Au C, Yau A, Chen J 2021 Biosens. Bioelectron. 171 112714
- [38] Zhu G, Yang R, Wang S, Wang Z L 2010 Nano Lett. 10 3151
- [39] Wang Z L 2012 MRS Bulletin 37 814
- [40] Kwon J, Seung W, Sharma B K, Kim S, Ahn J 2012 Energy Environ. Sci. 5 8970
- [41] Bhavanasi V, Kumar V, Parida K, Wang J, Lee P S 2016 ACS Appl. Mater. Inter. 8 521
- [42] Jeong C K, Baek K M, Niu S, Nam T W, Hur Y H, Park D Y, Hwang G T, Byun M, Wang Z L, Jung Y S 2014 Nano Lett. 14 7031
- [43] Choi H J, Lee J H, Jun J, Kim T Y, Kim S W, Lee H 2016 *Nano Energy* 27 595
- [44] Jang D, Kim Y, Kim T Y, Koh K, Jeong U, Cho J 2016 Nano Energy 20 283

- [45] Wu Y S, Liu Q, Cao J, Li K, Cheng G G, Zhang Z Q, Ding J N, Jiang S Y 2019 Acta Phys. Sin. 68 190201 (in Chinese) [吴 晔盛, 刘启, 曹杰, 李凯, 程广贵, 张忠强, 丁建宁, 蒋诗宇 2019 物理学报 68 190201]
- [46] Zhu G, Pan C, Guo W, Chen C Y, Zhou Y, Yu R, Wang Z L 2012 Nano Lett. 12 4960
- [47] Chen X, Li X, Shao J, An N, Tian H, Wang C, Han T, Wang L, Lu B 2017 Small 13 1604245
- [48] Khalifa M, Anandhan S 2019 ACS Appl. Nano Mater. 2 7328
- [49] Ouyang H, Tian J, Sun G, Zou Y, Liu Z, Li H, Zhao L, Shi B, Fan Y, Fan Y, Wang Z L, Li Z 2017 Adv. Mater. 29 1703456
- [50] Zhang X S, Han M D, Wang R X, Meng B, Zhu F Y, Sun X M, Hu W, Wang W, Li Z H, Zhang H X 2014 Nano Energy 4 123
- [51] Yun B K, Kim J W, Kim H S, Jung K W, Yi Y, Jeong M S, Ko J H, Jung J H 2015 Nano Energy 15 523
- [52] Li H Y, Su L, Kuang S Y, Pan C F, Zhu G, Wang Z L 2015 Adv. Funct. Mater. 25 5691
- [53] Zou H, Zhang Y, Guo L, Wang P, He X, Dai G, Zheng H, Chen C, Wang A C, Xu C, Wang Z L 2019 Nat. Commun. 10 1427
- [54] Kim D W, Lee J H, Kim J K, Jeong U 2020 NPG Asia Mater. 12 6
- [55] Wang S, Xie Y, Niu S, Lin L, Liu C, Zhou Y, Wang Z L 2014 Adv. Mater. 26 6720
- [56] Chen H, Xu Y, Zhang J, Wu W, Song G 2019 Nano Energy 58 304
- [57] Yang J, Liu P, Wei X, Luo W, Yang J, Jiang H, Wei D, Shi R, Shi H F 2017 ACS Appl. Mater. Inter. 9 36017
- [58] Parida K, Xiong J, Zhou X, Lee P S 2019 Nano Energy 59 237
- [59] Deng J, Kuang X, Liu R, Ding W, Wang A, Lai Y C, Dong K, Wen Z, Wang Y X, Wang Z L 2018 Adv. Mater. 30 1705918
- [60] Parida K, Thangavel G, Cai G, Zhou X, Park S, Xiong J, Lee P S 2019 Nat. Commun. 10 2158
- [61] Belanger M C, Marois Y 2001 J. Biomed. Mater. Res. 58 467
- [62] Starr P, Agrawal C M, Bailey S 2016 J. Biomed. Mater. Res. Part A 104 406
- [63] Seitz H, Marlovits S, Schwendenwein I, Müller E, Vécsei V 1998 Biomaterials 19 189
- [64] Zhang H, Ye X J, Li J S 2009 Biomed. Mater. 4 045007
- [65] Cao Y, Wu H, Allec S I, Wong B M, Nguyen D S, Wang C 2018 Adv. Mater. **30** 1804602
- [66] Parida K, Kumar V, Jiangxin W, Bhavanasi V, Bendi R, Lee P S 2017 Adv. Mater. 29 1702181
- [67] Zhu G, Yang W Q, Zhang T, Jing Q, Chen J, Zhou Y S, Bai

P, Wang Z L 2014 Nano Lett. 14 3208

- [68] Fan W, He Q, Meng K, Tan X, Zhou Z, Zhang G, Yang J, Wang Z L 2020 Sci. Adv. 6 eaay2840
- [69] Li W, Duan J, Zhong J, Wu N, Lin S, Xu Z, Chen S, Pan Y, Huang L, Hu B 2018 ACS Appl. Mater. Inter. 10 29675
- [70] Niu X, Jia W, Qian S, Zhu J, Zhang J, Hou X, Mu J, Geng W, Cho J, He J, Chou X 2019 ACS Sustainable Chem. Eng. 7 979
- [71] Hwang B, Lee J, Trung T Q, Roh E, Kim D, Kim S W, Lee N E 2015 ACS Nano 9 8801
- [72] Jin L, Tao J, Bao R, Sun L, Pan C 2017 Sci. Rep. 7 10521
- [73] Zou Y, Tan P C, Shi B J, Ouyang H, Jiang D J, Liu Z, Li H, Yu M, Wang Ch, Qu X C, Zhao L M, Fan Y B, Wang Z L, Li Z 2019 Nat. Commun. 10 2695
- [74] Kim K, Jang W, Cho J Y, Woo S B, Jeon D H, Ahn J H, Hong S D, Koo H Y, Sung T H 2018 Nano Energy 54 91
- [75] Wang X, Zhang Y, Zhang X, Huo Z, Li X, Que M, Peng Z, Wang H, Pan C 2018 Adv. Mater. 30 1706738
- [76] Yuan Z, Zhou T, Yin Y, Cao R, Li C, Wang Z L 2017 ACS Nano 11 8364
- [77] Yang Z W, Pang Y, Zhang L, Lu C, Chen J, Zhou T, Zhang C, Wang Z L 2016 ACS Nano 10 10912
- [78] Guo H, Wan J, Wu H, Wang H, Miao L, Song Y, Chen H, Han M, Zhang H X 2020 ACS Appl. Mater. Inter. 12 22357
- [79] Ren Z, Nie J, Shao J, Lai Q, Wang L, Chen J, Chen X, Wang Z L 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1805277
- [80] Zhu X X, Meng X S, Kuang S Y, Wang X D, Pan C, Zhu G, Wang Z L 2017 Nano Energy 41 387
- [81] Wang X, Zhang H, Dong L, Han X, Du W, Zhai J, Pan C, Wang Z L 2016 Adv. Mater. 28 2896
- [82] Ma L, Zhou M, Wu R, Patil A, Gong H, Zhu S, Wang T, Zhang Y, Shen S, Dong K, Yang L, Wang J, Guo W, Wang Z L 2020 ACS Nano 14 4716
- [83] Wang X, Song W Z, You M H, Zhang J, Yu M, Fan Z Y, Ramakrishna S, Long Y Z 2018 ACS Nano 12 8588
- [84] Li S, Peng W, Wang J, Lin L, Zi Y, Zhang G, Wang Z L 2016 Acs Nano 10 7973
- [85] Shi M, Zhang J, Chen H, Ha nM, Shankaregowda S A, S uZ, Meng B, ChengX, Zhang H 2016 ACS Nano 10 4083
- [86] ChenM, L iX, Lin L, Du W, Ha nX, Zhu J, Pan C, Wang Z L 2014 Adv. Funct. Mater. 24 5059
- [87] Jing Q, Xie Y, Zhu G, Han R P S, Wang Z L 2015 Nat. Commun. 6 8031
- [88] Chen H, Song Y, Guo H, Miao L, Chen X, Su Z, Zhang H 2018 Nano Energy 51 496
- [89] Ren Z, Nie J, Shao J, Lai Q, Wang L, Chen J, Chen X, Wang Z L 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1802989

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Research and application of flexible wearable electronics based on nanogenerator in touch sensor^{*}

Wang Chuang¹⁾²⁾ Bao Rong-Rong^{1)2)†} Pan Cao-Feng^{1)2)‡}

1) (College of Physical Science and Engineering Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

2) (Beijing Institute of Nanotechnology and Energy System, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China)

(Received 18 December 2020; revised manuscript received 21 January 2021)

Abstract

With the advance of the fourth industrial revolution, a wave of emerging industries and interdisciplinary research is breaking out, such as the Internet of Things, megadata, humanoid robots and artificial intelligence. The rapid development of these functional electronic devices is changing the way people communicate with each other and their surroundings, thus integrating our world into an intelligent information network. The applications of flexible wearable electronic devices in intelligent robots, health and medical monitoring and other fields have attracted great attention. Following the human skin, the device can respond to external stimuli and should also have stretchability and self-healing properties. In practical applications, a large network of sensors is needed to connect with humans or robots, so the supply of energy is crucial. Several forms of green and renewable energy have been searched for, such as magnetic energy, solar energy, thermal energy, mechanical energy and microbial chemical energy. However, high cost, limitations in the choice of materials, and other disadvantages have become serious bottlenecks.

The advent of nanogenerator brings a novel and effective solution to the above problems. Here in this work, the triboelectronic nanogenerator (TENG) and the piezoelectric generator (PENG) are taken as two representative objectives, which are, respectively, based on the triboelectronic effect and piezoelectronic effect to realize the collection of mechanical energy, and each of them can be used as a self-power sensor, which can generate electrical signals, respond to environmental stimuli, and need no power supply any more.

The optimization and design of nanogenerator is always a key factor to improve its performance and wide application. At present, the methods commonly adopted in optimization schemes mainly include material selection, design and optimization of structural layer and electrode. The selection of materials should be based on low cost, stretchability, transparency, stability and biocompatibility. Firstly, for the optimization of structural layer, there are mainly two ways of designing the materials, one is the microstructure of the material surface, and the other is the functionalization of materials. The performance of the nanogenerator is proportional to the charge density of the contact surface. The square of the charge density is the main parameter to quantify the performance of the nanogenerator. Therefore, increasing the charge generation has been the main strategy to improve the output power. The microstructure of materials can be realized by means of colloidal arrays, soft lithography, block copolymer components and surface nanomaterial manufacturing. The same materials can be functionalized by ion doping, plasma treatment, electrical polarization, laser induction, and the formation of nanocomposites. In practical application, more attention is paid to the electrode with excellent performance

^{*} Project support by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U20A20166, 61675027, 61805015, 61804011), the National Key R & D Project From Minister of Science and Technology, China (Grant No. 2016YFA0202703), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z180011), and the Shenzhen Science and Technology Program, China (Grant No. KQTD20170810105439418).

[†] Corresponding author. E-mail: baorongrong@binn.cas.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: cfpan@binn.cas.cn

which can simplify device structure, improve device performance and expand application field. The design of the electrode more focuses on the features such as flexibility, stretchability, high transparency and excellent electrical conductivity. The touch sensors based on TENG and PENG such as pressure sensors, strain sensors, pressure distribution sensors and slip sensors have shown excellent performances in application. Self-powered pressure sensors are used most widely because they are highly sensitive to and can detect the subtle pressure changes such as respiratory or arterial pulse-related changes. Strain sensors can detect signals produced by the body during mechanical movements, such as walking and joint movements. Pressure distribution sensor and slip distribution sensor play a key role in touch screen and smart prosthesis and so on.

In this article, first, we introduce the mechanism of TENG and PENG, and summarize the way of performing the optimization design of the nanogenerators. Then, we discuss the self-powered sensors based on the nanogenerators such as stress, strain and distribution and slip sensors by combining the marerials and the design of device. Finally, the problems and challenges of the tactile sensor based on the nanogenerators are discussed, and the future development is prospected.

Keywords: nanogenerator, flexiblelexibleelectronic device, touch sensor, flexible devicePACS: 07.07.Df, 87.19.lt, 43.60.Qv, 73.61.-rDOI: 10.7498/aps.70.20202157