第 52 卷	第8期
2024 年 8 月	第 98-108 页

引用格式:宿荣芳,文心仪,王俊,等.智能可穿戴柔性压力传感器的研究进展[J]. 材料工程,2024,52(8):98-108. SU Rongfang, WEN Xinyi, WANG Jun, et al. Research progress of intelligent wearable flexible pressure sensor[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(8):98-108.

智能可穿戴柔性压力传感器的 研究进展

Research progress of intelligent wearable flexible pressure sensor

宿荣芳¹,文心仪¹,王 俊^{2*},苏业旺^{2.3*} (1中国矿业大学(北京)应急管理与安全工程学院,北京100083; 2中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室,北京100190; 3中国科学院大学 工程科学学院,北京100049) SU Rongfang¹,WEN Xinyi¹,WANG Jun^{2*},SU Yewang^{2.3*} (1 College of Emergency Management and Safety Engineering,China University of Mining and Technology (Beijing),Beijing 100083,China; 2 State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics,Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences,Beijing 100190,China;3 School of Engineering Science,University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049,China)

摘要:柔性压力传感器可以附着在人体皮肤感知外界压力信号,且具有传感范围广、响应时间短、灵敏度和耐久性高等特点,因此被广泛应用于电子皮肤和人机交互等领域。柔性压力传感器通常由柔性基底、活性材料、导电电极组成。其中, 一种或多种活性材料通过与柔性基底复合形成传感材料,其受外界刺激产生的变形会引起阻值等变化,进而实现传感功能。此外,通过引入微结构可增加传感材料的可压缩性以及对微小压力的敏感度,提升传感性能。本文围绕薄膜和织物 两类基底,综述了在其中掺杂碳基、金属基与黑磷基等活性材料的柔性压力传感器的研究,重点论述了不同传感器的制 备方法、机电性能与应用场景,总结了各类传感器的优缺点。在此基础上,对未来智能可穿戴柔性压力传感器如何实现 宽范围压力检测、商业化以及制作流程无毒化与长时期生物相容性实验等方面的研究做出了展望。

关键词:智能可穿戴;柔性压力传感器;活性材料;柔性基底

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000861

中图分类号: TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)08-0098-11

Abstract: Flexible pressure sensors can be attached to the human skin to sense external pressure signals, and have the characteristics of wide sensing range, short response time, high sensitivity, and durability. Therefore, they are widely used in the fields of electronic skin and human-computer interaction. Flexible pressure sensors are usually composed of flexible substrates, active materials and conductive electrodes. Among them, one or more of the active materials form a sensing material by compounding with a flexible substrate, and its deformation under external excitation will cause changes in parameters such as resistance, thereby achieving sensing function. In addition, by introducing microstructure, the compressibility and sensitivity to small pressure of the sensing material can be increased, and its sensing performance can be improved. In this paper, the research progress in flexible pressure sensors doped with carbon-based, metal-based, and black phosphorus-based active materials on film and fabric substrates was reviewed. The preparation methods, electromechanical properties and application scenarios of different sensors were discussed, and the advantages and disadvantages of various sensors were summarized. On this basis, the research on how to achieve wide-range pressure detection, commercialization, non-toxicity of the

production process and long-term biocompatibility experiments of smart wearable flexible pressure sensors in the future is prospected.

Key words: intelligent wearable; flexible pressure sensor; active material; flexible substrate

近年来,随着科学技术的不断进步和发展,人们 对日常生活中的各种传感设备提出了新的要求。其 中柔性智能可穿戴压力传感器在人体运动^[1-2]与健康 监测^[3-4]、电子皮肤^[5-6]、人机交互^[7-8]、柔性机器人^[9-10]和 可穿戴电子设备^[11]等领域中具有广阔的应用前景。

与传统硅基传感器相比,柔性压力传感器因具有 良好的弹性和柔性,能够与应用表面保形贴合,在曲 面上可捕获高质量的压力信号,具备良好的传感性 能。不同类型的柔性传感器尽管工作原理不同,但都 是由柔性基底、活性材料以及导电电极组成。其中, 弹性基底使柔性压力传感器具有一定的柔性与应变 能力,从而充分贴合不规则表面,获取保真压力信号; 活性材料构建的导电网络使传感结构具备一定的导 电性和灵敏度,是柔性传感器最重要的组成部分,决 定着传感器性能^[6]。一般地,柔性基底可分为弹性薄 膜与弹性织物。其中,薄膜基材料具有质量轻、贴合 度好和异物感小的特点[12],而织物基材料制作成本 低、透气性能强、导热系数小。目前,通常采用聚二甲 基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)^[13-15]、聚酰亚 胺(phosphatidylinositol,PI)^[16-17]、聚对苯二甲酸乙二醇 酯 (polyethylene terephthalate, PET)^[18-19] 和脂肪族芳 香族无规共聚酯^[20-21]、水凝胶等弹性聚合物材料作为 柔性薄膜基底;采用棉纤维和聚酯纤维等纺织材 料[22-23]作为柔性织物基底。此外,活性材料主要采用 高分子材料、碳纳米管、石墨烯、炭黑、金属纳米材料、 金属氧化物材料、过渡金属碳化物/氮化物(MXene)、 黑磷以及凝胶中的一种或者几种组合构建而成。当 传感器受到外界激励时,基底产生应变促使导电材料 阻值等持性发生变化,使其具备传感性能。

综上,本文根据柔性压力传感器弹性基底和活性 材料的不同,将活性材料分为碳基材料、金属基材料、 黑磷材料,结合薄膜基底、织物基底和网络结构等优 化导电率的方式,系统地总结了各类柔性压力传感器 的制备、性能和应用。此外,对柔性压力传感器在可 穿戴使用场景中面临的挑战进行了探讨,并对未来发 展方向进行了展望。

1 碳基柔性压力传感器

碳基纳米材料因出色的导电性能、对多物质的高 敏感性、良好的力学性能和生物相容性而被广泛用于 智能可穿戴柔性压力传感器。其主要包括炭黑(carbon black,CB)、碳纳米管(carbon nanotubes,CNTs)、 石墨烯和氧化石墨烯(graphene oxide,GO)。

1.1 碳基薄膜柔性压力传感器

碳纳米管是由碳原子形成的管状分子,具有优异 的力学性能、优良的导电性、高光学透明性和强热稳 定性。Jing等^[24]开发了一种将磁场诱导自组装 PDMS 微柱阵列与滴涂碳纳米管薄膜相结合的柔性电阻压 力传感器制备新方法。得益于高纵横比(>8)的微观 结构,该传感器具有较宽的压力测量范围,在呼吸流 动、血液脉冲、人体触摸和身体运动上具有巨大的应 用潜力。Wang等^[25]通过在PDMS中掺杂质量分数为 4%的多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)制备出具有优良力学和电学性能的传感 材料,设计出具有由塔尖向上的PDMS微金字塔结构 薄膜顶层与塔尖相对、底层相连的 PDMS/MWCNTs 微金字塔结构薄膜中间层与底层组成的三明治结构 的压力敏感元件。制备的传感器灵敏度可达-1.10 kPa⁻¹,响应时间为29ms,在监测微小压力方面具有高 可靠性。

石墨烯作为一种新兴的二维材料,自2004年被发 现以来,一直在柔性电子领域发挥着重要作用。基于 其优异的力学、电学、热学、声学、光学等性能,石墨烯 在机械传感器、传声器、声源、电生理检测、太阳能电 池、突触晶体管以及发光器件等方面取得了显著成 果^[26]。Kaidarova等^[27]运用激光诱导石墨烯技术直 接在125μm的商业PI薄膜上进行导电多孔石墨烯电 极的图案化,通过调节几何参数制备出不同性能的柔 性压力传感器。该传感器具有极宽动态范围和优异 的长期稳定性,可以在2km深的高盐红海运行。此 外,其还具有一定的生物相容性,在生理心理监测、足 底压力测量和触觉传感等方面显示出巨大的应用潜 力。Cao等^[28]使用抗坏血酸作为弱还原剂还原GO悬 浮液,并将部分还原后的GO悬浮液(partially reduced GO, pr-GO)与卡波姆均匀混合,通过胶凝化制备出可 供3D打印的、连接紧密的水凝胶基还原性氧化石墨 烯(hydrogel-based reduced GO,H-RGO)油墨,最后涂 敷 PDMS 材料。所制备的压力传感器具有极低的检 测限与宽检测范围,在柔性电子皮肤领域具有较好的 应用潜力。

炭黑属于无定形碳,其结构类似于无序石墨^[29],

是一种低成本的导电纳米粒子。通过将该颗粒填充 到弹性基体中可增强复合材料的机械强度与电导 率^[30]。Sun等^[31]通过丝网印刷设计出一种基于热塑 性聚氨酯(thermoplastic polyurethane, TPU)-炭黑 (CB)导电复合材料,并以PET为基底制备出柔性传 感器。该传感器灵敏度和线性度高、柔韧性大、可便 携性强,在仿生皮肤、可穿戴电子设备、运动监控系统 和触摸控制仪器等领域具有较好的应用前景。Xiao 等^[32]提出通过丝网印刷制备出以聚氯乙烯/炭黑为传 感材料、PET为基底的网络薄膜柔性压力传感器。该 传感器同样具有宽压力范围、优异灵敏度与快速响应 性,在循环5300次后仍能保持较好的性能。

1.2 碳基织物柔性压力传感器

近年来,随着智能穿戴设备的不断发展,除了保 证优良的弹性和高强度以外,人们对传感器的透气性 和亲肤性也提出了新要求。而弹性织物如棉纤维、聚 酯纤维等材料具有制作成本低、质量轻、透气性能强、 导热系数小的特点,广泛应用于柔性压力传感器。

Lee 等^[33]设计出用于点胶打印的硅橡胶与长多壁 碳纳米管复合压阻换能器材料,使得液态纳米复合材 料可渗透到机织弹性织物的缝隙中,并具有一定结合 力。同时通过改进的Prandtl-Ishilinskii模型补偿纳米 复合材料的压阻滞后。该制作方法在一定程度上解 决了活性材料与织物基底结合力弱、纳米材料存在压 阻滞后的缺点,实现皮肤贴装智能织物的更优压力传 感。Luo等^[34]制备了多壁碳纳米管装饰热塑性聚氨酯 纳米纤维无金属有机电极,利用静电纺聚偏二氟乙烯-三氟乙烯(poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene), P(VDF-TrFE))垫作为压电层夹层组装成柔性自供 电触觉传感器。该传感器具有柔性好、压电性能强、 质量轻、透气性好等特点,可广泛用作机器人执行端 的可穿戴设备或触觉反馈体。

Sadanandan等^[35]利用超声波喷涂技术分别在尼 龙、聚酯纤维和间位芳纶织物基材上涂敷水基石墨烯 纳米片悬浮液制作传感材料,可改善附着力,克服织 物结构不规则、粗糙等局限性。该制作方法简单、成 本低、高效可拓展,为石墨烯电子纺织品的规模制造 提供了基础。Li等^[36]通过将棉花浸泡在石墨烯油墨 中,避免了传统氧化石墨烯油墨因还原而产生的高温 和有毒化学物质。该传感器具有灵敏度高、工作范围 宽、制造成本低和可扩展性强等特点,可应用于人体 健康监测和运动可穿戴电子设备。

Lin 等^[37]提出新颖、低成本的纳米碳复合薄膜制备工艺,将炭黑浸入至纳米碳传感复合材料的薄纸上作为传感材料,并将其夹在两片PDMS之间制成柔性

触觉传感器。该传感器利用纳米碳复合薄膜与交叉 指形电极之间的接触电阻变化实现传感功能,具有优 异的灵敏度、响应时间和稳定性。Liu等^[38]提出采用 快速、廉价的熏蒸镀膜法构建以柴油烟尘中的炭黑为 活性材料的压敏层,采用丝网印刷方法制作底部纺织 电极的柔性全纺织压力传感器。该传感器涂层织物 具有独特的分层结构和高表面粗糙度,因而表现出高 灵敏度、超宽工作压力范围、快速响应和弛豫时间短 等优异性能,具有作为可穿戴产品进行健康检测的 潜力。

2 金属基柔性压力传感器

与碳基材料相比,金属基材料具有更优的导电性 与可拉伸性,包括金属纳米材料、金属氧化物材料、过 渡金属碳化物材料和液态金属等,在电子器件的活性 材料上表现出巨大的潜力。这些材料在智能可穿戴 柔性压力传感器领域有着广泛的应用。

2.1 金属基薄膜柔性压力传感器

单金属纳米材料包括单金属纳米粒子(零维)、纳 米线(一维)、纳米镀层(二维)和纳米块体(三维),具 有较高的晶界比例、比表面能和表面原子比例,在智 能可穿戴柔性压力传感器上具有广阔的应用前景。 Kang等^[39]采用印刷技术制备了以石墨烯-银纳米片-聚合物纳米复合材料为导电材料,具有微柱阵列结构 的柔性压力传感器。该传感器初始电阻低、灵敏度 高、响应时间快。微柱阵列结构表面的高度疏水润湿 特性使其具备自清洁特性。Zhang等^[40]采用银纳米 片和磁辅助对准技术,在PDMS中填充银纳米片和 铁磁颗粒,显著提高了基底的导电性和灵敏度。该传 感器具有小尺寸、高分辨率、快速响应和高灵敏度等 特点,在人机界面和假肢设备等领域具有广阔的应用 前景。

与金属纳米材料相比,金属氧化物纳米材料由于 被氧化,理化性质更加稳定,介电常数更高,抗毒性和 分散性更好,在智能可穿戴柔性压力传感器中的应用 范围更加广泛。Zhang等^[41]基于模拟结果提出利用化 学沉积法生长出垂直排列的氧化锌(ZnO)纳米线阵 列,并通过溶胶-凝胶旋涂聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate,PMMA)基底,形成最优设计的 复合材料结构制备方法。该方法不用极化,相对其他 无铅替代品具有更高的电荷系数,可通过压电传感器 测量冠状动脉压力,在医疗领域中具有较好的应用前 景。Park等^[42]利用选择性区金属-有机气相外延技术 在石墨烯层上异质外延生长出高质量的ZnO纳米管

101

阵列,制备出基于一维半导体纳米结构的压力传感器。由于具有高密度和垂直ZnO纳米管结构,该压力 传感器表现出出色的灵活性和电鲁棒性,在人机界 面、智能皮肤以及微纳米机电系统中有着巨大的应用 前景。

液态金属以镓为衬底可以在常温下保持液态。 作为一种柔性颗粒,它极易分散在弹性体(通常是 PDMS或Ecoflex)中,形成具有高介电常数(60)、高变 形性、高韧性和拉伸性(超过500%)的液态金属弹性 体复合材料^[43]。该复合材料具有强生物安全性、较高 的导电性以及良好的流动性,在可穿戴设备、热控与 能源、印刷电子、生物医药和柔性机械等领域有着广 阔的应用前景^[44-45]。Zhou等^[46]采用无掩模软光刻技 术在硅橡胶弹性体中获得尺寸可小至 300 µm 的无毒 共晶镓铟(eutectic gallium indium, EGaIn)微通道,制 备出新型电阻式压力传感器。该传感器表现出较好 的线性度和低迟滞率,可用于监测温度接近室温条件 下斜坡和浅隧道围岩的应力分布。Chen^[47]提出了一 种新的制备方法,利用液态金属在不同材料表面的黏 附性差异,将热转印纸上印刷的液体金属电路反印至 柔性基体上。该制备方法工艺简便、成本低,适合大 批量生产。

MXene是一种二维过渡金属碳化物、氮化物或碳 氮化物,可与多种活性材料复合成高传感性能的复合 材料。其中Ti_aC₂T₄具有手风琴结构,在可穿戴设备领 域具有很大的应用前景。Liang等^[48]提出以聚偏氟乙 烯/MXene纳米片/还原氧化石墨烯(PMR)纳米复合 材料为打印溶液,采用近场电流体动力印刷(near field electrohydrodynamic printing,NFEP)技术在柔性基板 上制备纳米纤维微结构复合薄膜,开发了一种基于 PMR纳米复合薄膜的电子皮肤双模柔性传感器。该 传感器具有压阻和压电两种模式的监测能力,且在传 感压力范围内能够互补,可用于弯曲角度、弯曲方向、 弯曲速度等多种信息的监测,在人体运动监测和可穿 戴电子设备中具有很大的应用潜力。Shen等^[49]受皮 肤下脊椎结构启发,以过渡金属碳化物/氟化物及铁 电聚合物(P(VDF-TrFE-CFE))作为活性层,将具有 微图案的 Cr-Au 沉积在 PDMS 上作为柔性电极,制 作了新型电容式压力传感器。该传感器制作简单、成 本低,且具有高灵敏度和高线性度,在打字、指尖运动 以及语音识别等动态生理信号监测方面具有显著 优势。

2.2 金属基织物柔性压力传感器

Fromme 等^[50]提出了一种新型金属-纺织品激光 焊接方法,可快速、稳定、低成本地制作出导电纺织 品。该方法直接在织物上定制化具有柔性设计的二 维纳米级金属涂层,且可使用在不同金属上。该制作 方法具有高耐用性和可重复性,商业化能力高。 Zhang等^[51]采用浸涂和原位合成两种方法于纯棉无纺 布上形成银纳米管导电网络。该传感器灵敏度高、耐 用性优,且制作方法简单、成本低,为柔性压力传感器 的制造提供了新的思路。

Liao等^[52]利用简单的水热反应在聚氨酯纤维上 制备ZnO纳米线,形成的传感器可用于应变、温度和 紫外线监测。凭借其纤维几何形状和机械灵活性,该 传感器在包括可穿戴设备在内的多参数传感平台上 具有巨大的应用前景。Wang等^[53]采用吹丝技术制备 了具有代表性的三维无机纳米纤维网络薄膜,其中包 括氧化铜、半导体铟镓锌氧化物(indium-gallium-zinc oxide,IGZO)以及导电铟镓锡氧化物。这些金属氧化 物具有良好的拉伸性,可与弹性体复合,形成多功能 电阻。通过该方法制备的传感器可实现对压力、温 度、湿度和身体运动等信息的检测,且灵敏度高、响应 时间短,有望用于多功能可穿戴电子产品。

Dong 等^[54]使用热拉伸工艺制造了基于液态金属 的微结构可拉伸摩擦纳米发电(triboelectric nanogenerator, TENG)弹性体纤维,该纤维可在大变形下展示 出高的电输出能力,并且能够编织成柔性可机洗纺织 品,在多功能可穿戴系统和智能纺织品领域具有广阔 的应用前景。Wang 等^[55]通过丝网印刷的方式在棉/ 莱卡弹性纺织基板上制作出柔性天线和可穿戴传感 器液态金属网络,可实时检测人体运动,在柔性可穿 戴电子产品上具有很大的应用潜力。

Ma等^[56]通过将MXene纳米片装饰在空气纸上后用PDMS包裹,制备了一种疏水多功能纺织复合材料(Si-MAP)。制备的压力传感器具有高灵敏度和快速响应的特性,可捕获大范围人体运动,为下一代轻便、可穿戴的电子设备开发提供了参考。Adepu等^[57]利用真空过滤方法在棉布上开发了基于WS₂/Ti₃C₂T_x纳米混合材料的多功能压力、应变以及温度传感器。该传感器制作方法简单、便捷、经济,且具有高灵敏度和稳定性,为智能医疗保健、电子纺织品和柔性可穿戴电子产品领域带来了新的可能性,具有广阔的应用前景。

3 黑磷基柔性压力传感器

黑磷(black phosphorus, BP)是磷的一种同素异形体,属于一种半导体材料,其外观、结构、性能与石墨非常相似。黑磷呈黑色片状,具有金属光泽,在常温

常压下热力学稳定性强,反应活性弱。与石墨相似, 黑磷也具备可剥离特性,能够形成少层黑磷或磷烯结构。在层状黑磷结构中,光子和电子表现出高度的各向异性,使其成为一种电荷转移性能优良的半导体材料。此外,自然界中的黑磷还具有天然带隙结构,使 其具有优异的导电性能和光学性能。因此,在高载流 子迁移率、半导体直接带隙特性、光电的高度各向异 性等优势下,黑磷作为一种二维半导体材料,在传感 领域具有很大的应用潜力^[58-60]。

近年来,二维BP以其可调的直接带隙及高电荷 迁移率等特性,在柔性应变和气体传感器领域被广泛 研究。然而,二维BP在压力传感领域的研究相对较 少,目前的研究主要采用柔性聚合物薄膜基底,并将 其与BP和其他纳米材料复合来实现传感。Jiang 等^[61] 采用混合维 MXene 基纳米复合材料作为压阻层, Ecoflex作为封装层,制备了一种柔性压力传感器。该传 感器具有优异的导电性、超高的灵敏度、高线性度、快 速的响应时间、优异耐久性以及超高的拉伸灵敏度。 Zhang 等^[62]通过将柔性压力传感器与激光直写微型超 级电容器、太阳能电池集成,设计出基于 MXene/BP 的自供电智能传感器系统。该传感器采用逐层周期 性交错排列的 MXene/BP 片层结构作为敏感层,其弹 性模量为0.45 MPa,灵敏度高达77.61 kPa⁻¹。聂萌 等[63]设计并制备了由黑磷烯/氧化石墨烯双层材料为介 质层的电容式柔性压力传感器,该传感器以氧化铟锡 (indium tin oxid, ITO)为电容上下极板、PET为柔性 基底,在0~3.12 kPa量程内灵敏度可达到1.6 kPa⁻¹。

4 气凝胶基柔性压力传感器

气凝胶是一种纳米多孔材料,其内部充满气体, 具有特殊的三维网络状结构,因而表现出低密度、高 比表面积、高孔隙率、低热导率以及结构可控^[64-66]等诸 多优异性能,在智能可穿戴传感领域得到了广泛研 究。其中,高比表面积、导电性好和柔韧性好的导电 气凝胶材料在柔性可穿戴压力传感器方面的应用逐 渐成为新的研究热点。

目前,以聚氨酯、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚二甲基 硅氧烷等聚合物为基体,通过与炭黑、CNTs、石墨烯 与MXene等导电填料复合,或与具有导电性好、柔韧 性好、成本低的聚吡咯(polypyrrole, PPy)和聚苯胺 (polyaniline, PANI)等导电高分子材料交联,构建成三 维网络状结构的柔性导电气凝胶材料是研究人员重 点关注的方向。Huang等^[67]通过冷冻干燥法制备了一 种基于氧化石墨烯和羧化多壁碳纳米管(carboxylated

multiwalled carbon nanotubes, CMWCNTs)的具有三 维网状结构的导电气凝胶(GO/CNT HA)。该气凝 胶表现出优异的柔韧性、弹性、压缩性和导电性。基 于该气凝胶所构建的柔性压阻式传感器在经过20000 多次的反复加载-卸载实验后仍能保持优异的性能。 Li等^[68]以PDMS作为界面介质,将金属气凝胶接枝到 高弹性三聚氰胺海绵上,突破了金属气凝胶力学性能 不足的瓶颈。这种分层多孔导电结构使得所制备的 柔性压阻传感器具有高灵敏度(12 kPa⁻¹),快速响应 时间(85 ms)和高耐久性(超23000次循环)。Hu等^[69] 通过将Ti₃C₂纳米片与壳聚糖连接成连续有序的片层, 制备出轻质、可压缩和导电的气凝胶。由此制成的气 凝胶片层具有柔性、高压缩性和弹性、出色的结构稳 定性。这些特性使基于气凝胶材料制备的柔性压力 传感器具有高灵敏度(80.4 kPa⁻¹)、宽线性范围 (0.5%~70%的应变)和低压力检测下限(1.0 Pa)。 Luo 等^[70]提出了一种基于碎片化石墨烯气凝胶(fragmented graphene aerogel, FGA)/PDMS海绵的柔性压 阻式压力传感器制造工艺。以FGA 为导电填料, NaCl颗粒为孔隙剂,与PDMS混合得到具有海绵结构 的 FGA@PDMS 复合材料。然后将 FGA 浸渍于 FGA@PDMS上得到FGA/FGA@PDMS海绵。最后 通过丝网印刷工艺完成FGA/FGA@PDMS传感器的 制备。结果表明,所制备的柔性压阻式压力传感器在 0~10 kPa范围内具有较高的灵敏度(2235.84 kPa⁻¹) 和优异的响应时间(120 ms),并在1000次加载和卸载 循环下仍然保持稳定响应。Zhai等^[71]采用溶液混合和 冷冻干燥技术制备了用于高性能柔性压力传感器的 CNTs/石墨烯/水性聚氨酯(waterborne polyurethane, WPU)/纤维素纳米晶(cellulose nanocrystal, CNC)复 合气凝胶。该传感器具有高孔隙网络结构、优异的力 学性能(76.16 kPa)、高灵敏度(0.25 kPa⁻¹)、超低检测 限(0.112 kPa)和高稳定性(大于800次循环)。此外, CNTs/石墨烯/碳化物复合气凝胶还表现出优异的耐 高温性能,可在160℃高温环境中长期使用。

5 水凝胶基柔性压力传感器

离子水凝胶是一类由富含亲水基团的高分子链 在水中交联所得到的具有三维网络结构的聚合物凝 胶材料,其具有高亲水性、优异的机械柔性与延展性、 可调的电学性能、生物相容性、自愈性、原料丰富和成 本低廉^[72-75]等独特优势,已被广泛应用于柔性可穿戴 传感器领域。其中,在电解质水溶液中制备的离子导 电水凝胶和离子液体凝胶应用最为广泛。然而由于 水凝胶在极端环境下可能受到溶剂水的蒸发或冻结 的影响,导致电导率大幅度降低,进而影响传感器的 性能,使其传感温度范围较窄。

导电水凝胶主要依靠离子在聚合物网络中的迁移来实现离子导电,或通过在水凝胶中添加本征导电聚合物、金属纳米颗粒/纳米线或碳基纳米材料等导电填料来实现电子导电。在水中产生带电离子的导电材料通常分为三类,包括酸(如HCl,H₂SO₄,H₃PO₄)、金属盐(如LiCl,FeCl₃,AlCl₃)和离子液体。这些导电材料产生的自由带电离子能在水凝胶中定向移动,从而使水凝胶具备导电性。Zhang等^[76]通过在深层共晶溶剂中引入*a*-螺旋"分子弹簧"结构,合成了肽增强共晶凝胶,其不仅具有高拉伸/压缩性、良好的回弹性、优异的断裂韧性、优异的抗疲劳性和强附着力,同时还继承了深共晶溶剂的优点,解决了溶剂

挥发和冻结的问题。所制备的压力传感器在-20~ 80℃的温度范围内,经过29h的10000次循环实验后 仍表现出出色的性能。Huang等^[77]通过将刺槐豆胶和 聚乙烯醇与碳纳米管交联制备出具有良好导电性、高 弹性和生物相容性的杂化网络水凝胶。将具有粗糙 表面的水凝胶夹在两个碳布电极之间制备出性能优 异的压阻式传感器,其具有高灵敏度(20.5 kPa⁻¹,0~ 1 kPa)、宽检测范围(0.1~100 kPa)和可靠的1000次 循环响应。Zheng等^[78]实现以天然卵清蛋白(ovalbumin,OVA)为原料,合成了具有共价氢键的双网络 (double-network,DN)结构柔性蛋白/聚丙烯酰胺 (polyacrylamide,PAM)水凝胶,将微结构OVA/PAM 介电层夹在两个柔性银纳米线电极之间,构建成具有 高灵敏度(2.9 kPa⁻¹)和快速响应(18 ms)的柔性压力 传感器,如图1所示。





6 离子液体凝胶其柔性压力传感器

由于水的蒸发或冻结,水凝胶的离子电导率容易 受到温度和湿度的影响。因此,溶剂易挥发、低温下 传感效果不佳严重限制了水凝胶基柔性传感器的应 用。离子液体凝胶继承了离子液体不易挥发和耐高 低温等优异的性质,避免了水凝胶在极端温度下传感 性能不足的问题,是水凝胶的理想替代品^[79-80]。离子 液体凝胶是一种应用广泛的新型材料,其将离子液体 填充在固态基质中,并通过凝胶剂形成的三维网络结 构,有效抑制离子液体的自由流动^[81-82]。在宏观上,离 子液体凝胶是一种类固体材料,不会发生类似于液体 的流动;在微观上,离子液体凝胶为充满离子液体的 网络状结构。

用于柔性传感器的离子液体凝胶具有电化学稳 定性好、电导率高、高柔顺性及高弹性等优点。然而, 由于大量离子液体的存在,使得离子凝胶的力学性能 不够稳定。因此,为了满足柔性可穿戴压力传感器在 长时间重复机械变形下输出信号稳定的要求,研究基

于离子凝胶制备的压力传感器的灵敏度、快速响应和 循环稳定性具有重要意义。Lai等^[83]设计了一种由聚 丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)网络和常用室温离子液 体(room-temperature ionic liquid, RTIL)组成的离子 凝胶,称为1-乙基-3-甲基咪唑双氰酰胺(1-ethyl-3methylimidazolium dicyanamide, EMID)。利用该离子 凝胶制备的压力传感器具有高响应速度(256 ms)和出 色的灵敏度(0.73 kPa⁻¹)。Zhang等^[84]设计了一种高 弹性/电导率-双梯度聚离子液体(polymerized ionic liquid, PIL)凝胶,其是通过逐层凝胶化方法构建三层 不同单体浓度的PIL离子凝胶而实现的,如图2所示。 基于该凝胶的柔性压力传感器检测范围宽达10~1× 10³ Pa,且在环境中高度稳定,能够监测人体运动过程 中低至10~100 Pa的微小压力和高达0.1~1 MPa的 高压。Kim 等^[85]利用高钾离子凝胶设计了一种透明的 柔性电容式压力传感器,其由绝缘聚合物聚偏氟乙烯-共三氟乙烯-共氯氟乙烯(poly(vinylidene fluoride-cotrifluoroethylene-co-chlorofluoroethylene), P (VDF-TrFE-CFE))与离子液体1-乙基-3-甲基咪唑双酰胺 (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide, [EMI] [TFSA])组成。由于石墨烯和拓 扑离子凝胶之间表现出足够大的空气介电间隙,使得 所制备的传感器在20kPa压力下仍具有10.14kPa⁻¹ 的高灵敏度, 30 ms的快速响应时间以及可靠的4000 次循环响应。Xu等^[86]受天然皮肤表皮-真皮层之间互 锁几何结构的启发,设计了一种基于离子液体(ionogels of ionic liquids, ILs)和热塑性聚氨酯的离子凝胶, 并制备出透明度高达94.2%的柔性压力传感器。该 传感器具有出色的压力传感特性、超低的检测极限 (10 Pa)和超快的响应速度(24 ms)。此外,由于ILs内 在的抗菌作用,互锁TPU@IL离子凝胶传感器还具有 抗菌功能,进一步扩大了其在可穿戴电子设备领域的 应用。



图 2 多层 GPIL 离子凝胶的机理及制备方法^[84] Fig. 2 Mechanism and preparation method of multilayer GPIL ionogels^[84]

7 结束语

本文介绍了智能可穿戴柔性压力传感器制备的 常见途径和最新研究进展。根据基底与活性材料的 不同,对智能可穿戴柔性压力传感器进行了分类综 述。介绍了在薄膜和织物两种基底上以碳基、金属基 和黑磷基作为活性材料的传感器;通过交联网络结构 介绍了气凝胶、水凝胶和离子液体凝胶制作的传感 器。不同活性材料具有不同特点,具体描述如下:

(1)碳基材料(如碳纳米管、石墨烯等)表现出一 维(纤维)、二维(薄膜)和三维(块体结构)的宏观结构,具备优异的电学、力学、热学等性质,同时还具有 良好的柔性和稳定性,这些特性使碳基材料能够优化 柔性聚合物的介电性能,为柔性传感器赋予较高的灵 敏性和优异的稳定性。炭黑、石墨和生物转化碳材料 合成方法简便,成本低廉,为智能可穿戴柔性压力传 感器的商业化应用提供了材料基础。然而尽管目前 碳基材料在柔性压力传感领域已经获得诸多成就,但 其发展仍面临着一些挑战。在成本与应用角度上,为 增加弹性介质的可压缩性以及对微小压力的敏感度, 通常采取制备微结构的方案来解决,但这一制备过程 需要应用光刻技术,存在技术成本高、商业化应用前 景不明显的缺点;另一方面,如果采用成本低、易商业 化的制备技术,则难以实现多种压力信号的监测与识 别,如监测并区分扭转、弯曲与垂直压力载荷。在技 术上,如何实现各个元件之间的互不干扰也是挑战之 一。虽然织物基柔性传感器能够增加透气性与舒适 性,但在大变形下保持导电纳米复合材料和织物的黏 附强度,以及补偿纳米复合材料的压阻滞后,都面临 着较大挑战。此外,柔性压力传感器在融合自供能方 面存在灵敏度不高、能量供给有限、自适应性不强的 问题。在生物相容性上,目前对生产工艺中可能产生 的吸入颗粒和微粒在人体内潜在危害的实验数据相 对较少,实验结果缺乏可靠性。

(2)金属基材料由于其优异的导电性、导热性、可 拉伸性、可回收性和生物相容性等特点,在柔性传感 器领域,特别是在可穿戴设备与多种信号监测方面展 现了出色的性能。与碳基柔性传感器相比,金属基柔 性传感器检测范围相对较窄、响应时间不够理想。此 外,目前液态金属、MXene等材料在合成过程中不可 避免地使用对环境有污染且对人体有害的试剂;微观 结构的制造存在较高的成本以及商业化应用上的挑 战。在织物基领域,提高附着力需要进一步深入研 究。在实际应用方面,传感器材料的舒适性与透气性 可进一步提升,而对生物相容性的研究则缺乏经过长 时间实验测试的可靠数据。

(3)黑磷烯作为传感材料所制备的柔性压力传感器具有灵敏度高、导电性高、响应速度快等特点,可以准确检测到微小压力的变化。同时,黑磷在常温下具有优异的稳定性,可以与其他传感材料很好地结合,在智能穿戴领域具有很大的应用潜力。

(4)复合气凝胶的高孔隙网络、高比表面积、高压 缩性和弹性等特点,使得制备的柔性压力传感器具有 高灵敏度、低检测限、宽检测范围和优异的循环稳定 性,在可穿戴电子设备、健康监测、电子皮肤等领域具 有广泛的潜在应用前景。

(5)基于水凝胶传感材料的柔性压力传感器不仅 具有高灵敏度、宽检测范围等优异的传感性能,还具 有出色的生物相容性、自愈性、低成本、工艺简单、可 规模化生产等优点。此外,基于水凝胶与其他生物相 容性材料结合而成的复合传感材料也在智能穿戴领 域得到了广泛的研究和应用。

(6)离子凝胶具有优异的柔韧性和可延展性、高 机械强度和出色的导电能力。基于离子凝胶制备的 压力传感器不仅具有灵敏度高、快速的响应速度和出 色的耐用性,同时还继承了离子液体不易挥发和耐高 低温的优异性质。这使得离子凝胶能够适应多种极 端复杂的环境,从而进一步拓宽了柔性可穿戴压力传 感器的应用范围,因此,具有广泛的应用前景。

综合来看,智能可穿戴柔性传感器的发展具有广 阔应用前景的同时仍面临一些挑战。目前宽范围压 力监测仍需要深入研究;高性能材料的制备成本较 高、商业化应用前景较小;储能集成系统的能量供给 不足、生物相容性和人体适应性方面需要更深入的研 究。具体可分为以下方面:

(1)宽范围压力监测是评价柔性压力传感器的重要指标之一。广泛的压力监测范围是优异电子皮肤的特性。深入研究传感材料不同结构和组合在力学性能上的内在关系,探究活性复合材料之间的相互匹配机理,以实现可穿戴设备在不同压力区间范围内对压力信号的不同响应,这将有利于宽压力范围的

监测。

(2)商业应用前景方面,开发多功能储能集成系统是柔性压力传感器的发展趋势。未来可深入探究金属基材料的多功能性,开发高效的能量收集集成系统,为可穿戴柔性压力传感器的商业化应用奠定基础。

(3)生物相容性方面,目前的研究主要局限于对 动物进行短时间(约3个月)实验,尚未对人体进行实 际长期实验。此外,制备流程的无毒化还需要进一步 优化。

参考文献

- [1] ZHONG W, MING X, JIANG H, et al. Full-textile human motion detection systems integrated by facile weaving with hierarchical core-shell piezoresistive yarns [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(44): 52901-52911.
- [2] LIN Y A, ZHAO Y, WANG L, et al. Graphene K-tapemeshes for densely distributed human motion monitoring [J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(1): 2000861.
- [3] CHO D, LI R, JEONG H, et al. Bitter flavored, soft composites for wearables designed to reduce risks of choking in infants[J]. Advanced Materials, 2021, 33(39): 2103857.
- [4] FANG Y S, ZOU Y J, XU J, et al. Ambulatory cardiovascular monitoring via a machine-learning-assisted textile triboelectric sensor[J]. Advanced Materials, 2021, 33(41): 2104178.
- [5] PIERRE CLAVER U, ZHAO G. Recent progress in flexible pressure sensors based electronic skin[J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(5): 2001187.
- [6] HAMMOCK M L, CHORTOS A, TEE C K, et al. 25th anniversary article: the evolution of electronic skin (e-skin): a brief history, design considerations, and recent progress[J]. Advanced Materials, 2013, 25(42):5997-6038.
- [7] DENG W L, YANG T, JIN L, et al. Cowpea-structured PVDF/ ZnO nanofibers based flexible self-powered piezoelectric bending motion sensor towards remote control of gestures [J]. Nano Energy, 2019, 55: 516-525.
- [8] LEE Y, DO W, YOON H, et al. Visual-inertial hand motion tracking with robustness against occlusion, interference, and contact[J]. Science Robotics, 2021, 6(58): 1315.
- [9] PINSKIER J, HOWARD D. From bioinspiration to computer generation: developments in autonomous soft robot design[J]. Advanced Intelligent Systems, 2022, 4(1): 2100086.
- [10] LIU F, DAI S, CAO J, et al. CNTs based capacitive stretchable pressure sensor with stable performance[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2022, 343: 113672.
- [11] ZHAO Y, WANG J, ZHANG Y, et al. Flexible and wearable EMG and PSD sensors enabled locomotion mode recognition for IoHT-based in-home rehabilitation [J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(23): 26311-26319.
- [12] HE J, ZHANG Y, ZHOU R, et al. Recent advances of wearable and flexible piezoresistivity pressure sensor devices and its fu-

ture prospects[J]. Journal of Materiomics, 2020, 6(1): 86-101.

- [13] KIM S, AMJADI M, LEE T I, et al. Wide range-sensitive, bending-insensitive pressure detection and application to wearable healthcare device [C]//International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (TRANSDUCERS). Berlin, Germany: IEEE, 2019: 374-377.
- [14] LEE J H, HEO J S, KIM Y J, et al. A behavior-learned crossreactive sensor matrix for intelligent skin perception [J]. Advanced Materials, 2020, 32(22): 2000969.
- [15] 金欣,畅旭东,王闻宇,等.基于聚二甲基硅氧烷柔性可穿戴传感器研究进展[J].材料工程,2018,46(11):13-24.
 JIN X, CHANG X D, WANG W Y, et al. Research progress in flexible wearable strain sensors based on polydimethylsiloxane
 [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(11): 13-24.
- WU P, ZHANG D, DING X, et al. Cantilever-based differential pressure sensor with a bio-inspired bristled configuration [J]. Bioinspiration & Biomimetics, 2021, 16(5): 055011.
- [17] LI H, DING G, YANG Z. A high sensitive flexible pressure sensor designed by silver nanowires embedded in polyimide (AgNW-PI)[J]. Micromachines, 2019, 10(3): 206.
- [18] KUMAR S K A. Flexible microhyperboloids facets giant sensitive ultra-low pressure sensor [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2021, 328: 112767.
- [19] BALDERRAMA V S, LEON-GIL J A, FERNANDEZ-BENAVIDES D A, et al. MEMS piezoresistive pressure sensor based on flexible PET thin-film for applications in gaseousenvironments[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 22(3):1939-1947.
- [20] DING H, WEN Z, QIN E, et al. Influence of the pore size on the sensitivity of flexible and wearable pressure sensors based on porous Ecoflex dielectric layers[J]. Materials Research Express, 2019, 6(6): 066304.
- [21] WEN Z, YANG J, DING H, et al. Ultra-highly sensitive, low hysteretic and flexible pressure sensor based on porous MW-CNTs/Ecoflex elastomer composites [J]. Journal of Materials ence Materials in Electronics, 2018, 29:20978-20983.
- [22] GURARSLAN A, ÖZDEMIR B, BAYAT İ H, et al. Silver nanowire coated knitted wool fabrics for wearable electronic applications[J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2019, 14: 1558925019856222.
- [23] SHIRLEY J A, FLORENCE S E, SREEJA B S, et al. Zinc oxide nanostructure-based textile pressure sensor for wearable applications [J]. Journal of Materials Science, 2020, 31 (19) : 16519-16530.
- [24] JING W J, YANG C, WU Y, et al. CNT-coated magnetic selfassembled elastomer micropillar arrays for sensing broad-range pressures[J]. Nanotechnology, 2020, 31(43): 435501.
- [25] WANG L, PENG H, WANG X, et al. PDMS/MWCNTbased tactile sensor array with coplanar electrodes for crosstalk suppression[J]. Microsystems & Nanoengineering, 2016, 2(1): 1-8.
- [26] YANG Y, WEI Y, GUO Z, et al. From materials to devices: graphene toward practical applications [J]. Small Methods, 2022, 6(10): 2200671.

- [27] KAIDAROVA A, ALSHARIF N, OLIVEIRA B N M, et al. Laser-printed, flexible graphene pressure sensors [J]. Global Challenges, 2020, 4(4): 2000001.
- [28] CAO K, WU M, BAI J, et al. Beyond skin pressure sensing: 3D printed laminated graphene pressure sensing material combines extremely low detection limits with wide detection range [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(28): 2202360.
- [29] HUANG J C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends[J]. Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute, 2002, 21(4): 299-313.
- [30] SHINTAKE J, PISKAREV Y, JEONG S H, et al. Ultrastretchable strain sensors using carbon black-filled elastomer composites and comparison of capacitive versus resistive sensors[J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3(3): 1700284.
- [31] SUN L, JIANG S, XIAO Y, et al. Realization of flexible pressure sensor based on conductive polymer composite *via* using electrical impedance tomography[J]. Smart Materials and Structures, 2020, 29(5):055004.
- [32] XIAO Y, JIANG S, LIU P, et al. Highly sensitive and stable printed pressure sensor with microstructured grid arrays [J].
 Smart Materials and Structures, 2019, 28(10): 105027.
- [33] LEE H, CHO H, KIM S J, et al. Dispenser printing of piezoresistive nanocomposite on woven elastic fabric and hysteresis compensation for skin-mountable stretch sensing [J]. Smart Materials and Structures, 2018, 27(2): 025017.
- [34] LUO Y, ZHAO L, LUO G, et al. All electrospun fabrics based piezoelectric tactile sensor[J]. Nanotechnology, 2022, 33(41): 415502.
- [35] SADANANDAN K S, BACON A, SHIN D W, et al. Graphene coated fabrics by ultrasonic spray coating for wearable electronics and smart textiles [J]. Journal of Physics: Materials, 2020, 4(1): 014004.
- [36] LI K, YANG W, YI M, et al. Graphene-based pressure sensor and strain sensor for detecting human activities[J]. Smart Materials and Structures, 2021, 30(8): 085027.
- [37] LIN Y S, CHEN Y Y, HUANG Y F, et al. A flexible tactile sensor integrated with carbon black/carbon nanotube composite film and flexible printed circuit[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2019, 58: SDDD03.
- [38] LIU K, YU J, LI Y, et al. Carbon black from diesel soot for high-performance wearable pressure sensors[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(10): 1900475.
- [39] KANG Z, LI X, ZHAO X, et al. Piezo-resistive flexible pressure sensor by blade-coating graphene-silver nanosheet-polymer nanocomposite[J]. Nanomaterials, 2023, 13(1): 4.
- [40] ZHANG Q, YUN G, JIN S D, et al. Silver nanoflakesenhanced anisotropic hybrid composites for integratable pressure sensors[J]. Nanomaterials, 2022, 12(22): 4018.
- [41] ZHANG X, VILLAFUERTE J, CONSONNI V, et al. Characterizing and optimizing piezoelectric response of ZnO nanowire/ PMMA composite-based sensor [J]. Nanomaterials, 2021, 11 (7): 1712.
- [42] PARK J, GHOSH R, SONG M S, et al. Individually address-

able and flexible pressure sensor matrixes with ZnO nanotube arrays on graphene[J]. NPG Asia Materials, 2022, 14(1): 40.

- [43] DICKEY M D. Stretchable and soft electronics using liquid metals[J]. Advanced Materials, 2017, 29(27): 1606425.
- [44] MA B, XU C, CHI J, et al. A versatile approach for direct patterning of liquid metal using magnetic field [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(28): 1901370.
- [45] TENG L, YE S, HANDSCHUH WANG S, et al. Liquid metal-based transient circuits for flexible and recyclable electronics [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(11): 1808739.
- [46] ZHOU X P, DENG R S, ZHU J Y. Three-layer-stacked pressure sensor with a liquid metal-embedded elastomer[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2018, 28(8): 085020.
- [47] CHEN R. Liquid metal based flexible pressure sensor for tactile sensing of robots [C] // Journal of Physics: Conference Series. Sanya, China, IOP Publishing, 2021, 1885(5): 052025.
- [48] LIANG H, ZHANG L, WU T, et al. Dual-mode flexible sensor based on PVDF/MXene nanosheet/reduced graphene oxide composites for electronic skin [J]. Nanomaterials, 2022, 13 (1): 102.
- [49] SHEN X Q, LI M D, MA J P, et al. Skin-inspired pressure sensor with MXene/P (VDF-TrFE-CFE) as active layer for wearable electronics[J]. Nanomaterials, 2021, 11(3): 716.
- [50] FROMME N P, LI Y, CAMENZIND M, et al. Metal-textile laser welding for wearable sensors applications [J]. Advanced Electronic Materials, 2021, 7(4): 2001238.
- [51] ZHANG H, ZHANG Y, ZHANG J, et al. Preparation and characterization of flexible pressure sensor based on silver nanowires/ nonwoven fabric[J]. Polymer Composites, 2021, 42(5): 2523-2530.
- [52] LIAO X, LIAO Q, ZHANG Z, et al. A highly stretchable ZnO@ fiber-based multifunctional nanosensor for strain/temperature/UV detection[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26 (18): 3074-3081.
- [53] WANG B, THUKRAL A, XIE Z, et al. Flexible and stretchable metal oxide nanofiber networks for multimodal and monolithically integrated wearable electronics [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2405.
- [54] DONG C, LEBER A, DAS GUPTA T, et al. High-efficiency super-elastic liquid metal based triboelectric fibers and textiles[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 3537.
- [55] WANG J, ZHUANG J, JIN W H, et al. Liquid metal-based on cotton/lycra elastic fabric surface for flexible antenna and wearable strain sensor[J]. Cellulose, 2023,30(17): 11261-11272.
- [56] MA C, YUAN Q, DU H, et al. Multiresponsive MXene (Ti₃C₂T_x) -decorated textiles for wearable thermal management and human motion monitoring[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(30): 34226-34234.
- [57] ADEPU V, TATHACHARYA M, MATTELA V, et al. Development of WS₂/MXene (Ti₃C₂T_x) nanohybrid based multifunctional textronic sensor for non-invasive personal healthcare monitoring [J]. Flexible and Printed Electronics, 2023, 8(1): 015001.

- [58] WANG M K, ZHU J, ZI Y, et al. Functional two-dimensional black phosphorus nanostructures towards next-generation devices
 [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9 (21): 12433-12473.
- [59] AN D, ZHANG X, BI Z S, et al. Low-dimensional black phosphorus in sensor applications: advances and challenges [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(52): 2106484.
- [60] XING C, ZHANG J H, JING J Y, et al. Preparations, properties and applications of low-dimensional black phosphorus [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 120-135.
- [61] JIANG H, QIN M, ZHANG C, et al. Mixed-dimensional MXene nanocomposites/aramid nanofibers-based flexible pressure and strain sensor for electronic skin[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2023, 5(4): 2276-2287.
- [62] ZHANG Y P, WANG L L, ZHAO L J, et al. Flexible selfpowered integrated sensing system with 3D periodic ordered black phosphorus@ MXene thin-films[J]. Advanced Materials, 2021, 33(22): 2007890.
- [63] 聂萌,郭安琪,陈佳琦,等.基于黑磷烯/氧化石墨烯双介质层的柔性电容式压力传感器[J].传感技术学报,2019,32(4): 481-484.
 NIE M,GUO A Q,CHEN J Q, et al. Flexible capacitive pres-

sure sensor based on phosphene/graphene oxide double dielectric layers[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2019, 32 (4): 481-484.

- [64] JI F, SUN Z X, HANG T Y, et al. Flexible piezoresistive pressure sensors based on nanocellulose aerogels for human motion monitoring: a review [J]. Composites Communications, 2022, 35: 101351.
- [65] YANG B, WANG L, ZHAO J F, et al. A robust, flexible, hydrophobic, and multifunctional pressure sensor based on an MXene/aramid nanofiber (ANF) aerogel film[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(41): 47075-47088.
- [66] CHENG Y F, XIE Y M, LIU Z Y, et al. Maximizing electron channels enabled by MXene aerogel for high-performance selfhealable flexible electronic skin[J]. ACS Nano, 2023, 17(2): 1393-1402.
- [67] HUANG T C, LONG Y, DONG Z, et al. Ultralight, elastic, hybrid aerogel for flexible/wearable piezoresistive sensor and solid-solid/gas-solid coupled triboelectric nanogenerator[J]. Advanced Science, 2022, 9(34): 2204519.
- [68] LI J, LI N, ZHENG Y Y, et al. Interfacially locked metal aerogel inside porous polymer composite for sensitive and durable flexible piezoresistive sensors[J]. Advanced Science, 2022, 9(23): 2201912.
- [69] HU Y, ZHUO H, LUO Q S, et al. Biomass polymer-assisted fabrication of aerogels from MXenes with ultrahigh compression elasticity and pressure sensitivity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(17): 10273-10281.
- [70] LUO R B, CUI Y W, LI H B, et al. Fragmented graphene aerogel/polydimethylsiloxane sponges for wearable piezoresistive pressure sensors [J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6 (8) : 7065-7076.

- [71] ZHAI J, ZHANG Y, CUI C, et al. Flexible waterborne polyurethane/cellulose nanocrystal composite aerogels by integrating graphene and carbon nanotubes for a highly sensitive pressure sensor
 [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(42): 14029-14039.
- [72] LI S N, ZHOU X, DONG Y M, et al. Flexible self-repairing materials for wearable sensing applications: elastomers and hydrogels[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2020, 41(23): 2000444.
- [73] WANG Z W, CONG Y, FU J. Stretchable and tough conductive hydrogels for flexible pressure and strain sensors[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2020, 8(16): 3437-3459.
- [74] KANG T H, CHANG H, CHOI D, et al. Hydrogel-templated transfer-printing of conductive nanonetworks for wearable sensors on topographic flexible substrates [J]. Nano Letters, 2019, 19 (6): 3684-3691.
- [75] PEI Z X, YU Z W, LI M N, et al. Self-healing and toughness cellulose nanocrystals nanocomposite hydrogels for strainsensitive wearable flexible sensor[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 179: 324-332.
- [76] ZHANG Y, WANG Y, GUAN Y, et al. Peptide-enhanced tough, resilient and adhesive eutectogels for highly reliable strain/ pressure sensing under extreme conditions[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 6671.
- [77] HUANG Y, LIU B B, ZHANG W Y, et al. Highly sensitive active-powering pressure sensor enabled by integration of doublerough surface hydrogel and flexible batteries [J]. npj Flexible Electronics, 2022, 6(1): 92.
- ZHENG A B, QIN Y X, XIA Q, et al. Double-network protein hydrogels as flexible pressure sensors for contactless delivery[J].
 ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(4): 2312-2322.
- [79] ZHAO L Y, WANG B J, MAO Z P, et al. Nonvolatile, stretchable and adhesive ionogel fiber sensor designed for extreme environments[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133500.
- [80] YAO X, ZHANG S F, QIAN L W, et al. Super stretchable, self-healing, adhesive ionic conductive hydrogels based on tailormade ionic liquid for high-performance strain sensors [J]. Ad-

vanced Functional Materials, 2022, 32(33): 2204565.

- [81] LI T Q, WANG Y T, LI S H, et al. Mechanically robust, elastic, and healable ionogels for highly sensitive ultra-durable ionic skins[J]. Advanced Materials, 2020, 32(32): 2002706.
- [82] WANG L, LIU S J, CHENG J J, et al. Poly (N, N-dimethyl) acrylamide-based ion-conductive gel with transparency, selfadhesion and rapid self-healing properties for human motion detection[J]. Soft Matter, 2022, 18(32): 6115-6123.
- [83] LAI J J, ZHOU H W, JING Z Y, et al. Highly stretchable, fatigue-resistant, electrically conductive, and temperature-tolerant ionogels for high-performance flexible sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(29): 26412-26420.
- [84] ZHANG X Y, ZENG S, HU Z Y, et al. Bioinspired gradient poly (ionic liquid) ionogels for ionic skins with an ultrawide pressure detection range[J]. ACS Materials Letters, 2022, 4(12): 2459-2468.
- [85] KIM K L, CHO S H, LEE J B, et al. Transparent and flexible graphene pressure sensor with self-assembled topological crystalline ionic gel[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15 (15): 19319-19329.
- [86] XU Y Q, CHEN L R, CHEN J W, et al. Flexible and transparent pressure/temperature sensors based on ionogels with bioinspired interlocked microstructures [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 14(1): 2122-2131.

基金项目:国家自然科学基金项目(12172359);中科院基础前沿科学研究计划"从0到1"原始创新项目(ZDBS-LY-JSC014);中科院创新交叉团队项目(JCTD-2020-03)

收稿日期:2023-12-22;修订日期:2024-05-13

通讯作者:王俊(1989—),男,助理研究员,博士,从事柔性结构与器件力 学方面研究,联系地址:北京市海淀区北四环西路15号中国科学院力学 研究所非线性力学国家重点实验室(100190),E-mail:wjun@imech.ac. cn;苏业旺(1981—),男,研究员,博士,从事柔性结构与器件力学方面 研究,联系地址:北京市海淀区北四环西路15号中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室(100190),E-mail:yewangsu@imech.ac.cn

(本文责编:齐书涵)