

微结构化柔性压力传感器的性能增强机制、实现方法与应用优势

赵 静^{1,2} 王子娅³ 莫黎昕^{1,2*} 孟祥有^{1,2} 李路海^{1,2} 彭争春^{3*}

(1. 北京印刷学院印刷与包装工程学院 北京 102600; 2. 北京印刷学院北京市印刷电子工程技术研究中心 北京 102600; 3. 深圳大学物理与光电工程学院 教育部光电器件与系统重点实验室 柔弹性电子与纳米传感器研究中心 深圳 518060)

摘 要 柔性压力传感器具有易共形、高灵敏、快响应等特点,是发展物联网、可穿戴电子、触觉人工智能等领域的关键核心器件。通过敏感功能材料开发、功能层微结构设计、微纳制造方法优化等策略,可提升柔性压力传感器的综合性能,扩张其应用场景。其中,功能层微结构的创新设计被普遍认为是增强柔性传感器性能最有效的手段之一。本文综述了近年来基于微结构化的柔性压力传感器的最新研究进展,围绕微结构对于柔性压力传感器性能增强的机制、微结构的设计与实现方法以及微结构化柔性压力传感器在人机交互、医疗健康等领域的应用等方面进行详细阐述,并在此基础上对其未来发展方向进行展望。

关键词 柔性压力传感器 柔性电子 微结构 传感机制 性能增强 医疗健康 人机交互

中图分类号: O69; TP212.9 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2022)10-2202-20

Performance Enhancing Mechanism, Implementation and Practical Advantages of Microstructured Flexible Pressure Sensors

Jing Zhao^{1,2}, Ziya Wang³, Lixin Mo^{1,2*}, Xiangyou Meng^{1,2}, Luhai Li^{1,2}, Zhengchun Peng^{3*}

(1. College of Printing and Packaging Engineering, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Printed Electronics, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China; 3. Center for Stretchable Electronics and Nano Sensors, Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract The flexible pressure sensor with high flexibility, easy conformality, high sensitivity and fast response is a novel flexible electronic device. It is also the critical device for the development of tactile artificial intelligence, internet of things, wearable electronics and relative technologies. The strategies based on development of sensitive functional materials, device structure design and construction, and optimization of

收稿: 2022年1月14日, 收修改稿: 2022年3月8日, 网络出版: 2022年4月1日

国家自然科学基金项目(No. 61903317)、北京市自然科学基金项目(No. KZ202110015019)、北京印刷学院科技计划(Ef202002)、粤港科技创新联合基金项目(No. 2021A0505110015)、深圳市创新团队项目(No. KQTD20170810105439418)和深圳市重点项目(No. JCYJ20200109114237902)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 61903317), the Beijing Natural Science Foundation (No. KZ202110015019), the research plan of BIGC (Ef202002), the Joint Funding Program of Guangdong Department of Science and Technology and Hongkong Innovation and Technology (No. 2021A0505110015), the Shenzhen Science and Technology Program (No. KQTD20170810105439418 and No. JCYJ20200109114237902).

* Corresponding author e-mail: molixin@bigc.edu.cn(Lixin Mo); zcpeng@szu.edu.cn(Zhengchun Peng)

fabrication methods have been widely used to improve the comprehensive performance of flexible pressure sensors. Among them, utilizing the microstructure of functional layer of flexible pressure sensor to enhance its performance is generally considered to be one of the most effective ways. In this paper, the latest research progress of microstructured flexible pressure sensors in recent years is summarized. It mainly focuses on the performance enhancement mechanism of microstructured flexible pressure sensor, microstructure construction and fabrication methods, new sensitive functional materials, as well as its applications in human-machine interaction, medical and health and other relative fields. Finally, the future development of microstructured flexible pressure sensor is prospected.

Key words flexible pressure sensor; flexible electronics; microstructure; sensing mechanism; performance enhancement; medical health; human-machine interaction



Contents

- 1 Introduction
- 2 Flexible pressure sensor types and performance parameters
 - 2.1 Sensor types
 - 2.2 Main performance parameters
- 3 Performance enhancing mechanism of microstructured sensors
 - 3.1 Capacitive flexible pressure sensor
 - 3.2 Resistive flexible pressure sensor
 - 3.3 Piezoelectric flexible pressure sensor
- 4 Fabrication methods for microstructured flexible sensors
 - 4.1 Lithography template
 - 4.2 Natural template
 - 4.3 Sacrificial template
 - 4.4 Vacuum freeze-drying

- 4.5 3D printing
- 4.6 Other methods
- 5 Materials design for flexible pressure sensor
 - 5.1 Flexible substrate
 - 5.2 Microstructured functional materials
- 6 Practical advantage of microstructured pressure sensors
 - 6.1 Medical health and exercise monitoring
 - 6.2 Human-machine interaction
- 7 Conclusion and outlook

1 引言

随着人工智能、物联网和可穿戴电子等技术的蓬勃发展,柔性压力传感器作为其关键基础元件之一,因其在人机交互、医疗健康、电子皮肤和感知重建等领域的广阔应用前景而备受关注。以可穿戴电子技术为例,据 IDTechEx 发布的调研数据显示,截至 2021 年全球可穿戴设备用户已接近 9 亿,其市场份额在 2025 年将增长到 750 亿美元以上^[1]。尽管目前可穿戴器件发展迅速,但其仍然面临硬质刚性、难以贴附人体、可植入兼容性差等问题。柔性压力传感器具有轻薄、柔性、可拉伸和生物兼容性强等特点,能够很好地解决传统刚性器件与人体皮肤、器官之间的弹性模量适配问题,被看作是可穿戴产品 1.0 到 2.0 转变的关键核心器件,具有巨大的市场前景。迄今,人们发展了多种策略来提升柔性压力传感器的综合性能,包括:敏感功能材料开发^[2-4];器件结构设计^[5-7];制造方法优化等^[4, 8]。其中,通过器件功能层微结构化提升柔性压力传感器性能被普遍认为是一种最有效的手段。通过在柔性压力传感器功能层构筑微结构能够有效降低其弹性模量,增加受力情况下功能层形变率,从而获得更大的电学响应;同时,微结构所带来的应力

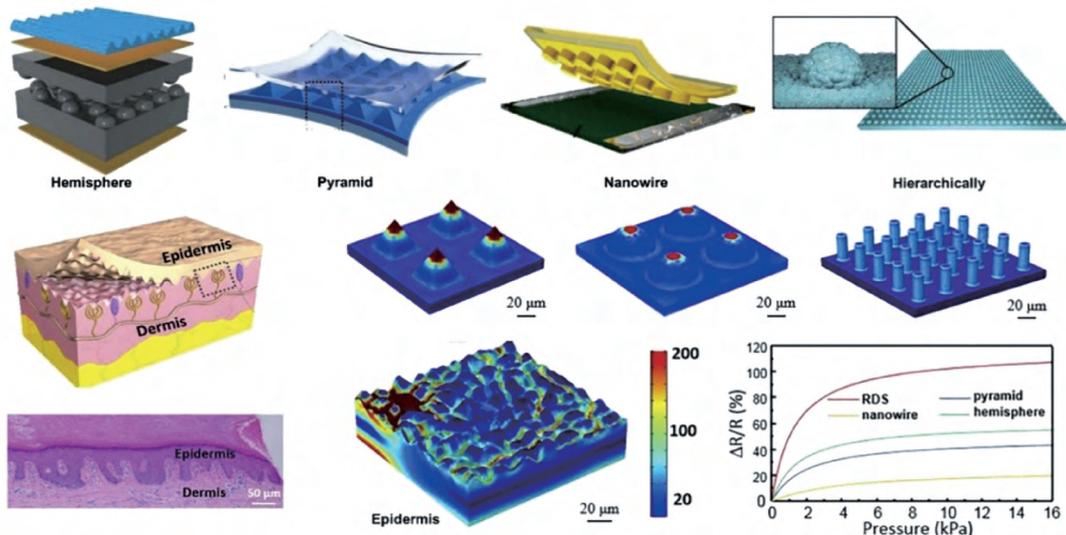


图1 不同微结构柔性压力传感器设计:半球、金字塔、纳米线、多级、仿生皮肤微纳结构等;基于上述微结构的压力与电阻关系模拟曲线^[9]

Fig. 1 Design of flexible pressure sensors with different microstructures; hemisphere, pyramid, nanowire, multi-level, bionic skin micro-nano structure; Simulation curve of the relationship between pressure and resistance based on the above microstructure^[9]

集中还有利于器件获得更快的响应时间。另一方面,结合柔性压力传感器敏感功能材料的设计与优化,能够进一步提高器件灵敏度、压力响应范围、响应时间、检测限等综合性能。图1列举了几种常用的微结构,包括金字塔结构、半球结构、柱状结构、内部多孔结构、无规结构以及多级分层三维结构等^[9]。

近年来,尽管已有多篇关于柔性压力传感器的综述论文被报道^[10-12],但是专门针对微结构化器件,从机理、实现方法、功能材料及应用研究等方面进行全面总结和分析的文章还非常有限。因此,本文将围绕微结构对于柔性压力传感器性能增强的机制、微结构的构筑与实现方法、常用的柔性压力传感器材料以及器件在人机交互、医疗健康等领域的典型应用等方面进行详细阐述,并在此基础上对未来微结构化柔性压力传感器的发展方向进行展望。

2 柔性压力传感器类型与性能参数

2.1 类型

根据传感机理的不同,目前主流的柔性压力传感器可分为压电式、电阻式、电容式和摩擦电式四种类型,图2展示了上述4种柔性压力传感器的工作机理示意图^[13]。除此之外,离子式^[14-19]、场效应晶体管^[20-23]、光电效应^[24-26]等新型传感器类型也受到广泛关注。

压电式柔性压力传感器(图2a)通过压电材料

(如:聚偏氟乙烯-三氟乙烯 P(VDF-TrFE)、氧化锌 ZnO、聚丙烯 PP)将压力信号转换为电压信号,具有高灵敏度和快速响应的特点,可以实现器件自供电,适用于实时监测动态力学变化。电阻式柔性压力传感器(图2b)将压力变化转换成电阻或者电流的变化,其器件结构和制备流程简单,易读取、灵敏度高,不易受外场的干扰,但易受温度影响。电容式柔性压力传感器(图2c)通过受压时电容量的变化来实现对压力的传感,其优势在于低能耗,结构简单,无温度依赖性,对于微小力的作用敏感,但易受外场干扰,电路较复杂^[6,7]。基于摩擦发电的柔性压力传感器(图2d)利用了摩擦起电的原理,具有制备流程简单和输出电压高的优点,但其测试稳定性有待加强,在压力监测过程中可能会出现测量信号漂移的现象。

2.2 主要性能参数

为了获得综合性能优异的柔性压力传感器,需要用一些参数对其性能进行定量评价,包括:灵敏度、响应时间、压力响应范围、检测限、循环稳定性、信噪比、压力分辨率等。

2.2.1 灵敏度

灵敏度是指单位压强下柔性压力传感器输出电信号的变化率($\Delta X/X_0$),通常利用器件的“电信号变化率-压力”曲线的斜率计算获得,单位是“ kPa^{-1} ”。灵敏度作为柔性压力传感器最重要的性能参数之一,一直备受研究者关注;同时,灵敏度也

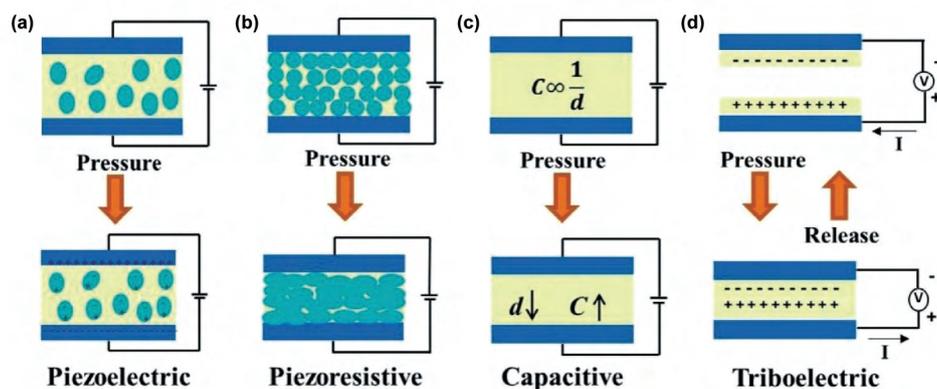


图2 不同类型柔性压力传感器工作机理示意图(a)压电式;(b)电阻式;(c)电容式;(d)摩擦电式^[13]

Fig. 2 Schematic diagrams of pressure sensors based on different working mechanisms: (a) piezoelectric; (b) piezoresistive; (c) capacitive; (d) triboelectric^[13]

与压力响应范围、响应时间、最低检测限、信噪比、压力分辨率等其他性能参数相互关联。

理想的柔性压力传感器应能在较宽的压力响应范围内具有高灵敏度,但目前大多数器件的灵敏度随压力增加快速降低,其高灵敏度仅能维持在较小压力响应范围。文献报道的部分微结构化器件灵敏度和压力区间的关系如图3所示,大部分器件在较小压力区间内(<2 kPa)具有较高灵敏度(>1 kPa⁻¹,部分器件超过10 kPa⁻¹);但是,其灵敏度在压力大于2 kPa时快速衰减1~2个数量级,并在10~50 kPa区间内继续衰减1~2个数量级,最终在100 kPa范围内达到饱和。这是因为器件微结构引起的形变随着压力增加而逐渐减小,其电学响应也逐渐趋于饱和所造成的。目前,柔性压力传感器常用的弹性聚合物(如聚二甲基硅氧烷PDMS)的杨氏模量均在MPa量级,引入微结构后,其形变一般在100 kPa左右达到饱和。因此,单一微结构难以实现高灵敏度和宽压力响应范围的统一。而采用分级复合微结构,或是引入另一种灵敏度提升机制与之协同,当微结构带来的电学响应趋于饱和时第二机制能够继续在较宽压力响应范围内维持器件高灵敏度成为可能的解决方案。Guo等^[14]制备了一种具有“多级非稳态自补偿”结构的电容式压力传感器,不稳定的突出微结构在压缩时容易弯曲,而表面和底部的凹槽可以容纳正在变形的周围结构,从而允许结构在高压下进一步压缩,配合离子凝胶与电极界面形成的双电层,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($S_{\min} > 220 \text{ kPa}^{-1}$)。在关注器件高灵敏度、宽压力响应范围的同时,也应注意到,高灵敏度必然带来压

力噪声的增加,如何有效地区分、过滤与测试不相关的压力噪声,获得具有高信噪比的柔性压力传感器同样值得关注。

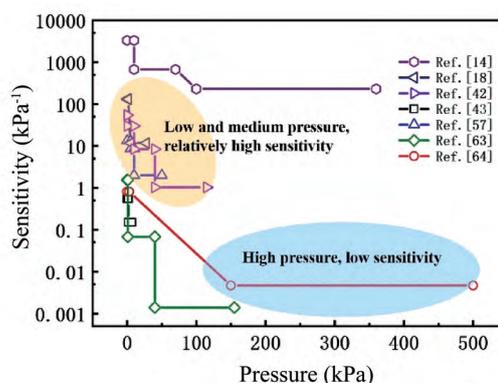


图3 部分文献中柔性压力传感器灵敏度和压力范围关系

Fig. 3 The relationship between the sensitivity of the flexible pressure sensor and the pressure range in literature

2.2.2 响应时间

响应时间包括两个方面,其一是指传感器从电信号产生变化到稳定所需的时间,另一是柔性压力传感器在去除施加压力后电信号从稳定输出值变为初始值所需的时间,也称为弛豫时间。这两个时间参数是评价传感器实时动态压力传感性能的重要参数。响应时间一方面与传感器所用功能材料的粘弹性和器件微结构设计相关;另一方面,也与测试设备的分辨率有较大关系。Baig等^[27]采用梯度互锁半球结构,将不同电导率的PEDOT:PSS/PUD(聚3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐/聚氨酯)分散液涂布于半球结构PDMS薄膜表面,并与另一涂有Ag NWs/Pt(银纳米线/金属铂)导电层的半球状TPU

(热塑性聚氨酯)薄膜形成互锁封装,得到传感器的响应时间为 10^{-2} ms,在 0.025 Pa ~ 100 kPa 内灵敏度可达 3.8×10^5 kPa $^{-1}$ 。

2.2.3 压力响应范围与最低检测限

压力响应范围是指柔性压力传感器可以稳定运行的压力区间范围,即在这个压力范围内,传感器可以将压力信号正确地转化为电信号。根据不同的响应范围,传感器可被应用于不同的领域,如图 4 所示,低压感知主要用于声音监测、生命体征监测等;中压感知可用于仿生电子皮肤、机器人手抓取、运动健康

监测等领域;高压传感在智能设备、汽车轮胎、水下探测、航空航天等方面具有广阔的应用前景。

最低检测限是传感器工作区间内的最小压力响应。如前所述,最低检测限、灵敏度、压力响应范围相互关联,通过在器件中引入微结构并与敏感材料协同,能够有效地提升包括最低检测限等上述性能。2021 年, Gao 等^[28]设计了一种表面带有微柱阵列且内部多孔的材料作为传感层,其传感器最低检测限为 0.25 Pa,灵敏度最高可超过 10 000 kPa $^{-1}$,压力范围达 500 kPa。

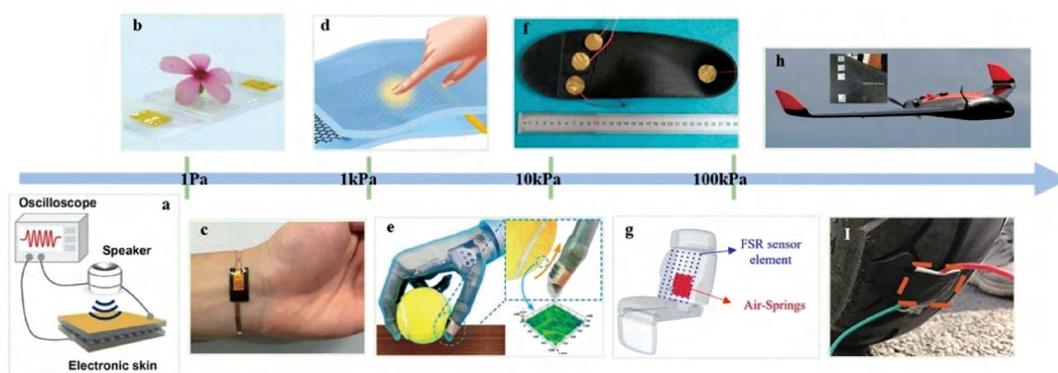


图 4 不同压力响应范围内传感器的应用: (a) 声波探测^[29]; (b) 对微小重量响应(约 1 Pa)^[30]; (c) 监测人体脉搏^[31]; (d) 对人体按压感知响应^[32]; (e) 抓取物体的机器人手^[33]; (f) 智能鞋垫用于监测足底压力^[34]; (g) 用于智能飞机座椅^[35]; (h) 无人机表面飞行压力监测^[36]; (i) 汽车轮胎压力监测^[37]

Fig. 4 Different applications of flexible pressure sensor in different pressure ranges: (a) sound monitoring^[29]; (b) response to tiny weight (≈ 1 Pa)^[30]; (c) human pulse monitoring^[31]; (d) touch press response^[32]; (e) robotic hand grabbing pressure testing^[33]; (f) smart insoles^[34]; (g) smart aircraft seats^[35]; (h) flight pressure monitoring^[36]; (i) car tire pressure monitoring^[37]

2.2.4 循环稳定性

稳定性是指柔性压力传感器在多循环周期使用条件下传感能力的变化情况。它是评估器件能否长时间、多周期进行实际应用的重要参数。一般利用连续的加载-卸载测试循环评估传感器电学信号的稳定输出情况,加载-卸载测试循环次数越高,传感器输出信号变化越小,代表压力传感器的稳定性越好。Zou 等^[38]制备了一种离电式柔性压力传感器,以聚碳酸酯膜为模板制备了带有表面微柱结构的介电层,传感器可承受至少 20 000 次重复压力循环而无疲劳,且在低压 0 ~ 0.1 kPa 内灵敏度可达 35.96 kPa $^{-1}$,在 20 ~ 100 kPa 内灵敏度仍有 0.06 kPa $^{-1}$ 。

2.2.5 其他性能参数

除上述参数之外,还有其他一些参数被用于描述柔性压力传感器的性能,例如可拉伸性以及压力分辨率。当柔性压力传感器与人体表皮贴合时,随

着关节的运动传感器面临弯曲、拉伸、压缩等动作,这要求器件具备一定的可拉伸性,从而在运动过程中保持良好的性能稳定性;压力分辨率则更直观地反映压力对刺激的反应能力,高的压力分辨率能够在高压下依然检测出微小压力的信号变化,可以使传感器有更多的应用场景^[39]。此外,生物相容性、自愈合性、环境稳定性、自功能性、可降解性、压力分辨率等性能参数都可以对传感器进行表征。

3 微结构化传感器性能增强机制

3.1 电容式柔性压力传感器

由电容式柔性压力传感器的灵敏度计算公式(1)可知,提高其灵敏度的途径包括两个方面:增加受压条件下电极间距变化率(提高 d_0/d)和增加电介质相对介电常数变化率(提高 ϵ_r/ϵ_{r0})。图 5 以介电层多孔微结构为例^[40],揭示了功能层微结构对电容式柔性压力传感器灵敏度的提升机制。相对于无

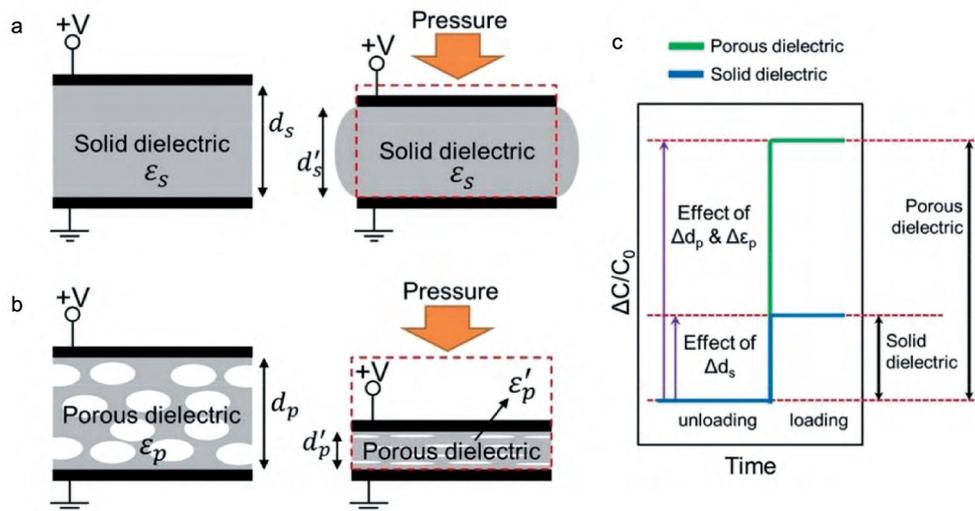


图5 介电层多孔微结构对电容式柔性压力传感器灵敏度提升机制示意图^[40]: (a)无微结构和(b)具有内部多孔微结构介电层传感器受压情况下电极间距和介电常数变化情况;(c)微结构引起的器件电容变化率比较

Fig. 5 Schematic diagram of the sensitivity enhancement mechanism of the capacitive flexible pressure sensor with porous dielectric layer. The change of the electrodes distance and dielectric constant under pressure of sensor (a) without and (b) with the porous dielectric layer; (c) Comparison of the capacitance change between porous and solid dielectric sensor under pressure

微结构介电层(图5a),具有内部多孔微结构的介电层(图5b)在相同压力下压缩量更大,从而使得柔性压力传感器电极间距变化率更大;与此同时,具有多孔微结构的介电层在受压过程中,由于空气的压缩比相较于弹性树脂更大,使得复合介电层中空气与弹性树脂的体积比发生改变,进而引起复合电介质介电常数的变化,这将进一步加大器件在受压过程中电容的变化率(图5c所示)。

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{C}{C_0} - 1 = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} \cdot \frac{d_0}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{r0} \cdot A_0} - 1 = \frac{d_0}{d} \cdot \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}} \cdot \frac{A}{A_0} - 1 \quad (1)$$

公式(1)中 d_0 、 ϵ_{r0} 、 A_0 分别为初始电极间距、电介质相对介电常数和电极面积, d 、 ϵ_r 、 A 为受压情况下的上述参数。

Guo 等^[41]报道了一种基于 PDMS/导电炭材料多孔复合电介质的电容式柔性压力传感器,利用 COMSOL 软件模拟了复合电介质杨氏模量与其孔隙率的关系,并与实验结果进行了比较,结果表明:复合电介质的杨氏模量倒数与其孔隙率成正相关,当压力为 100 kPa 时,多孔复合电介质的应变为无结构 PDMS 的 6.5 倍。若在器件功能层表面引入微纳结构,形成微结构局部的应力集中,同样有利于获得更大的电极间距变化率。Guo 等^[42]使用离子凝胶对树叶表面的微纳结构进行复制并用于电容式柔性压力传感器的介电层,受力分析可知,当对传感器整

体施加 100 kPa 的外加压力时,离子凝胶所形成的锥体微结构顶部受力可达 1 MPa,而底部受力仅为 0.18 MPa(图6)。由此可见,微结构的存在能够形成局部的应力集中,而微结构本身也因其具有纤细结构而易于形变,从而使传感器在相同受力下电极间距变化量更大,灵敏度得到提升。Bao 等^[43]制备了具有金字塔微结构的介电层薄膜,在改变介电层弹性模量的同时,受压过程中金字塔间的空气被逐渐排出,介电层的介电常数发生变化,灵敏度相比于无微结构的器件提高了约 30 倍,且器件的响应速度和检测限也显著提高。

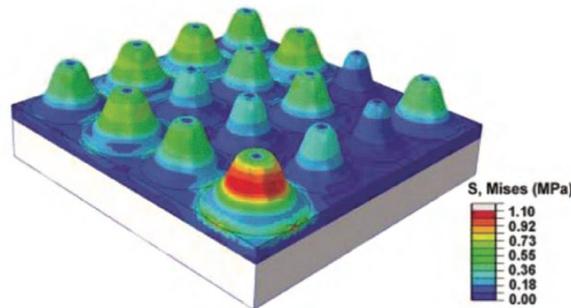


图6 微结构离子凝胶电介质受力下应力分布情况^[42]

Fig. 6 Stress distribution of the microstructured ionic gel dielectric under force^[42]

3.2 电阻式柔性压力传感器

电阻式柔性压力传感器由具有一定导电性能的

弹性功能层与柔性电极接触封装而成,将施加的压力刺激转换成变化的电阻信号。一般而言,电阻式柔性压力传感器受力情况下电阻的变化主要由两方面的因素引起:功能层自身电阻的变化以及功能层与电极之间接触电阻的变化,微结构的引入将有助于增强器件受力下的电阻变化率。将从上述两方面阐述微结构对电阻式柔性压力传感器性能增强的机制。

(1)功能层自身电阻的变化。电阻式柔性压力传感器的功能层一般由具有低杨氏模量的弹性聚合物和高导电性的填料混合而成,其导电机理基于复合材料的渗流理论^[44~46]。由渗流理论可知,当导电填料的体积分数较低时,聚合物基体中导电粒子间平均距离较大,无法形成导电通路,复合材料的电阻率较高;随着导电填料含量的增加,导电粒子间的平均距离缩小,开始形成部分导电通路,复合材料电阻率呈下降趋势;当导电填料的体积分数达到某一阈值,此时在聚合物基体中导电填料颗粒相互靠近连接,形成贯穿整个聚合物基质的完整三维导电网络,复合材料的电阻率急剧下降,最高可达10个数量级,从初始的绝缘聚合物基体转变为具有良好导电性的复合材料。基于渗流理论,可通过优化导电填料的含量、形貌、分布,使得复合材料体系接近但未达到渗流态^[47]。当施加外界压力时,复合材料中导电填料的间距在受力方向上被压缩并达到相互连通的渗流状态,体系电阻快速下降,从而表现出对压力的敏感特性^[48],其示意图如图7a所示。微结构的引入,将有效地调节复合材料的弹性模量,使得复合材料能够在较小的压力下获得较大的形变且能够在外力撤出时快速恢复其形状,从而使器件具有较高的灵敏度、响应速度以及宽量程。

当功能层内部具有导电纤维状结构时,如图7b所示,在受力前仅有部分纤维交叉点接触,受力后由于材料的压缩变形,导电纤维与纤维之间接触点增加甚至变为线接触,释放压力后,纤维接触变回初始状态,从而使得接触电阻不断变化。Salim等^[49]报道了一种基于多孔聚氨酯和石墨烯复合材料的电阻式传感器,多孔功能层赋予传感器超压缩弹性,受压时相邻的石墨烯片连接,从而引起电阻的快速下降,由此策略制备的传感器在0~50 kPa的压力范围内,灵敏度为7.62 kPa⁻¹。

(2)界面接触电阻的变化。通过在器件功能层和电极之间构筑微结构,从而放大界面接触电阻在受力条件下的变化率是电阻式柔性压力传感器性能

增强的重要途径之一^[50]。根据微结构形貌的不同,可将其分为一次结构和分级结构。一次结构如图7c所示,其微结构的高度、大小、形状、空间分布频率基本一致,整体上表现出较高的规则度。受力过程中,电极和功能层界面的接触点数目基本不随压力而变化,而接触点的面积随着压力的增大而逐渐增大,宏观上表现为器件整体电阻减小。Park等^[51]将规整的金字塔微结构引入导电功能层,随着压力增加金字塔结构发生变形,塔尖与电极发生了由点接触向矩形形状接触的结构变化,从而增大了功能层与电极的接触面积,由此策略获得的电阻式柔性压力传感器在0~6 kPa的压力范围内,灵敏度为4.88 kPa⁻¹。一次结构的优点是利于规模化制造,便于建立微观结构与器件性能之间的关联关系,进而对器件性能加以调控。一次结构的缺点是随着加载压力的逐步加大,微结构被压缩到一定程度后将难以做进一步压缩,由于相同尺寸的所有微结构在初始阶段就与电极发生接触,在逐步压缩过程中,其电学响应也趋于达到饱和。综合来看,整体的器件响应灵敏度也经历了一个从高到低达到饱和的转变,且压力响应范围一般较小。分级结构的引入为上述问题的解决提供了可行方案。

分级结构是指界面间微结构的大小、形貌、高度、尺寸等几何参数各不相同,整体微结构表现出高度的无规的特性。如图7d所示,由于微结构单元具有不同尺寸,在整个压力加载过程中,始终都有新的微结构与电极面接触,即导电通道的数量在不断发生变化;另一方面,在压力加载的不同阶段,始终都有处于不同压缩状态的微结构存在,即界面接触点的面积各不相同,相应的导电性能也处于不同的水平。对其力学状态进行分析,不同尺寸的结构受力情况下压缩状态各不相同,宏观上表现为整个压缩过程中始终有较大的电阻值变化,器件能够在较宽的压力范围内保持高灵敏度^[52]。Yang等^[53]使用未抛光的硅片作为模板,将碳纳米壁共形在具有不规则微结构的PDMS上形成电极,由此得到的电阻式柔性压力传感器在0~1 kPa内灵敏度最高为6.64 kPa⁻¹,在1~10 kPa内灵敏度为0.15 kPa⁻¹。

3.3 压电式柔性压力传感器

压电式柔性压力传感器的工作原理是基于材料本身具有的压电效应。当晶体受到某方向外力的作用时,材料内部就产生电极化现象,同时产生大量的相反电荷;当外力撤去后,材料又恢复到不带电状态。

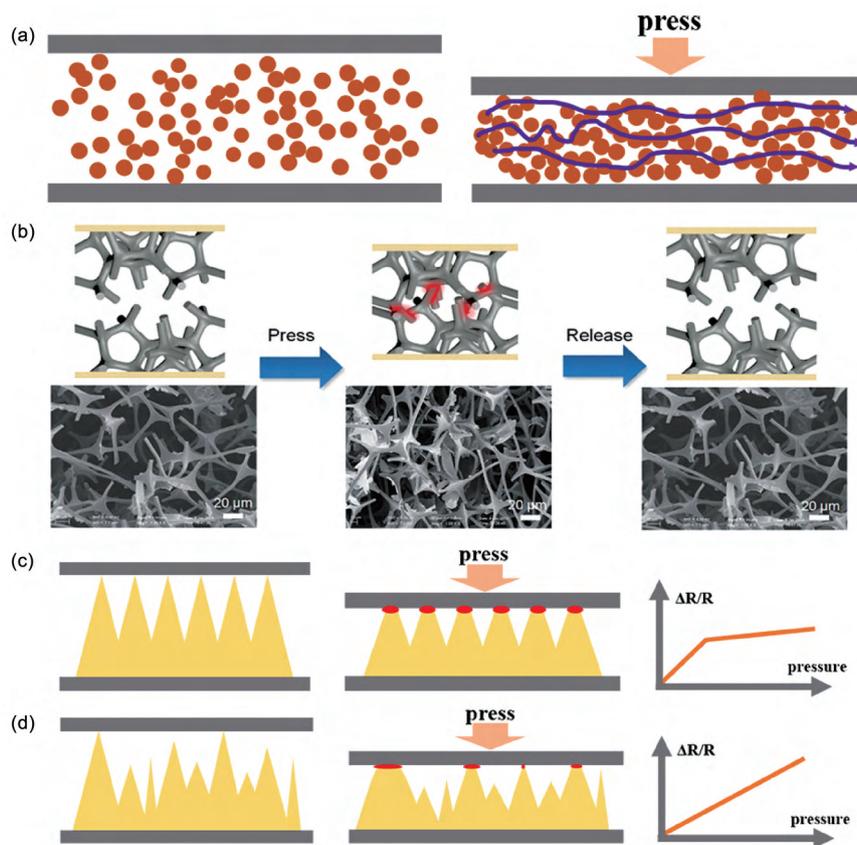


图 7 (a) 传感器受力前后功能层内部导电粒子分布及其导电通路变化示意图; (b) 受力前后材料内部导电纤维间接触点的变化示意图^[54]; (c) 一次结构和 (d) 多级结构受力前后其微结构与电极接触及受力情况分析

Fig. 7 (a) The evolution of the distribution of conductive particles and its formed paths in the functional layer of flexible sensor under pressure; (b) The evolution of the contact points of conductive fibers under pressure^[54]; (c) The analysis of the contact area between the microstructure and the electrode as well as its corresponding stress condition under pressure for the primary structure and (d) the multi-level structure

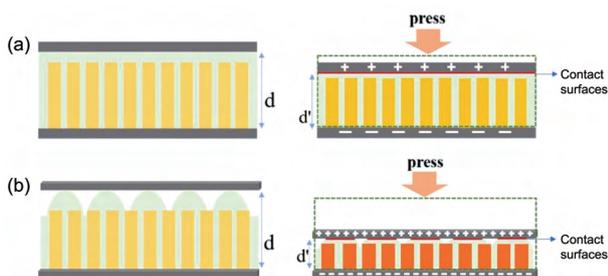


图 8 (a) 无微结构和 (b) 微结构化压电式柔性压力传感器受力情况下电荷极化对比示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the polarization of piezoelectric flexible pressure sensor (a) without and (b) with microstructures under pressure

微结构的存在不仅可以提高其压电性能,还可以减小材料自身之间的干扰。当在压电薄膜上施加动态压力时,薄膜两侧会产生动态电荷的积累现象,如图 8 所示,无微结构的压电材料,压缩量有限,压

电性受限制,而有微结构的压电材料具有较高的可压缩性和较强的应变性,会使压电效应增加,从而提高传感器的灵敏度。此外,无微结构的压电材料与基底之间呈完全的实地接触,传感点之间有串扰;而有微结构的压电材料与基底之间的接触面小且不完全连续,微结构触点可减小压力传感点之间的相互干扰。西安交通大学的 Shao 等^[55]利用纳米压印技术,将 P(VDF-TrFE) 薄膜均匀压印到垂直排列的微柱阵列中,制备了基于压电增强垂直排列 P(VDF-TrFE) 微柱的柔性传感器阵列,得到的压印微柱与平面薄膜传感器相比,灵敏度提高了 3.3 倍左右。

4 微结构制造方法

目前,柔性压力传感器微结构的制造方法主要包括:光刻模板法、天然模板法、盐析法、真空冷冻干燥法、3D 打印法、印刷制造法和磁场诱导微结构形

成法等。不同的微结构制造方法在工艺复杂程度、制造成本、微结构可控性、生产效率以及是否适合批量化等方面各具特点,本节将对上述方法进行具体介绍并对其优缺点进行比较。

4.1 光刻模板法

光刻模板法是指利用光刻技术在硅片等基底上加工获得特定微纳结构,并以此为模板,利用聚合物(如:PDMS、聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 等)对微结构进行翻模复制,从而获得具有表面微结构的聚合物基质^[56-59]。2010年,美国斯坦福大学鲍哲楠等最早通过光刻模板法在 PDMS 表面制备了微米角锥体阵列,并用于电容式柔性压力传感器的介电层^[43]。

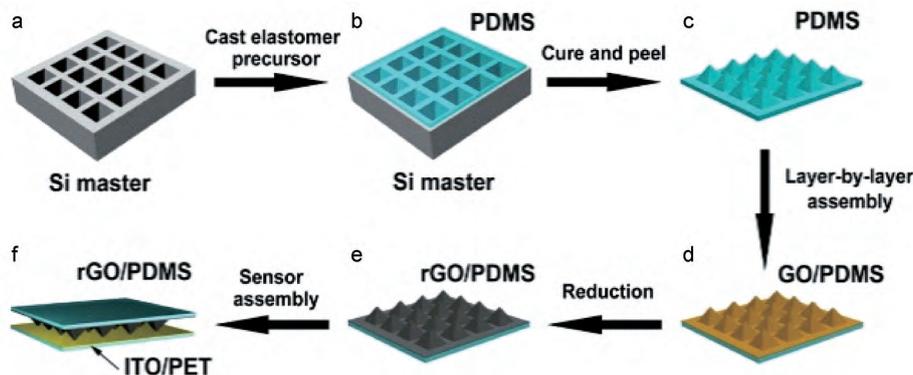


图9 利用光刻模板法制备还原氧化石墨烯微结构共形电极示意图^[60]

Fig. 9 Preparation of the microstructure conformal electrode of reduced graphene oxide using photolithography template method^[60]

4.2 天然模板法

为了规避光刻模板带来的高成本与加工工艺复杂的问题,人们借助树叶、砂纸、丝绸、花瓣等日常生活中随处可见的微纳结构为天然模板,通过聚合物翻模方式获得了可用于柔性压力传感器的微结构化功能层^[32, 61-64]。2019年,Huang等^[65]以砂纸为天然模板,通过PDMS两次翻模后获得了具有多级微纳结构的石墨烯电极,测试结果显示石墨烯在微结构表面实现了良好共形,将获得的微结构电极与叉指电极进行封装,获得的柔性压力传感器在0.01~400 kPa范围内具有较高灵敏度(2.5~1051 kPa⁻¹),图10为利用该方法获得微结构表面共形电极、表征结果及其器件封装结构示意图。Zhang等^[66]以树叶为模板,通过化学气相沉积法使碳纳米管和石墨烯均匀地包覆在带有微结构的PDMS柔性基底上,采用面对面封装获得的电阻式传感器在小于0.3 kPa的压力范围内灵敏度可达19.8 kPa⁻¹。尽管该方法制备成本极低,但是天然模板随机的微纳结构使得器件一致性、可控性较差,无法满足器件批量化制备。

在此基础上,2014年他们进一步建立了微结构形状、大小、分布等因素与器件灵敏度的关系,在一定程度上实现了器件性能的调控^[56]。2014年新加坡南洋理工大学陈晓东等^[60]利用PDMS对光刻制备的硅片微结构进行复制,并在PDMS表面沉积氧化石墨烯,经过还原后得到了微结构化电极,封装获得电阻式柔性压力传感器在低压下灵敏度为5.53 kPa⁻¹,微结构电极的制备过程如图9所示。该法的优点是能够实现器件微结构的可控制备,利于研究建立器件微结构与性能的对对应关系。不足之处在于光刻成本较高,工艺较复杂,与柔性器件兼容性有待提高。

4.3 盐析法

盐析法是指在聚合物前驱体中预先混入固体颗粒(如盐类、糖类等),待聚合物固化成型后,将其浸泡入特定溶剂中将固体颗粒溶解,从而在聚合物内部形成多孔结构^[67-70]。2019年,Zhang等^[71]借助白砂糖获得了具有内部多孔结构聚合物基导电复合物,结合利用天然模板法制得的表面微结构,其柔性压力传感器在小于140 Pa压力范围内灵敏度为83.9 kPa⁻¹,检测限为0.5 Pa,微结构制备流程示意图如图11所示。Cho等^[72]借助糖和微球制作具有不同尺寸孔隙的弹性体复合层,得到的传感器能够在更宽的压力范围(~150 kPa)下工作。Guo等^[41]通过溶解NaCl来制造多孔结构,所得传感器在10 kPa以内的压力范围有很好的线性响应(1.1 kPa⁻¹)。该方法在微结构的形成上同样具有一定的随机性,且不适合批量化制备。

4.4 真空冷冻干燥法

真空冷冻干燥技术是利用冰的真空升华现象,即通过降温将水冻结成冰,然后在真空的条件下使

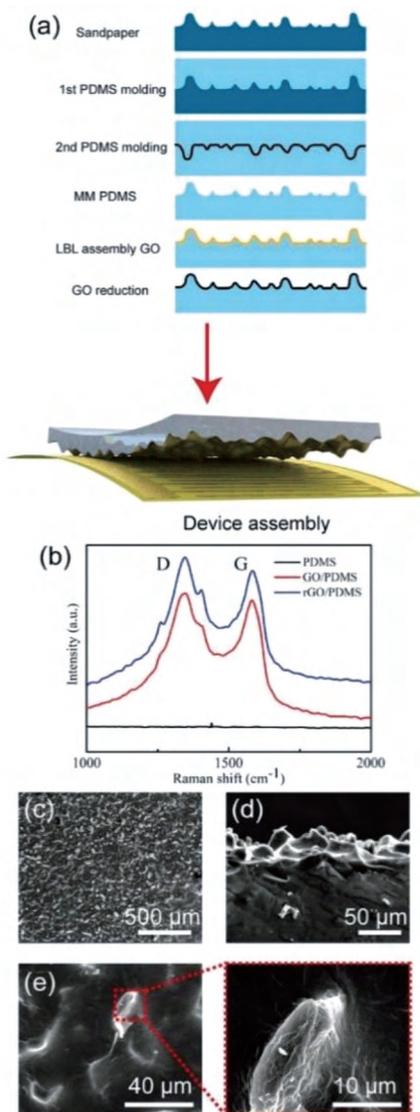


图 10 (a) 基于砂纸模板的微结构电极制备流程; (b) 石墨烯在微结构表面共形沉积拉曼光谱; (c~e) 微结构 SEM 表征^[65]

Fig. 10 (a) Preparation process of microstructured electrodes based on sandpaper template; (b) Raman spectra of conformal deposition of graphene on the surface of microstructures; (c~e) SEM of microstructures^[65]

水分子升华, 得到多孔材料的一种技术^[73~75]。2018 年, Crispin 等^[74] 通过冷冻干燥制备了一种基于 PEDOT 的有机离子/电子混合导电气凝胶, 图 12 是经过冷冻干燥后气凝胶的形貌以及传感器的示意图, 该气凝胶具有的内部多孔微结构提升了其机械弹性与比表面积, 并最终实现了无串扰下对于检测压力、温度和湿度三参数的传感。2019 年, Sun 等^[75] 通过控制冷冻过程使水定向结晶, 并在真空干燥过程中, 使纳米木质纤维素沿结晶水方向形成对碳海绵的桥状支撑结构, 从而获得了可压缩性与机

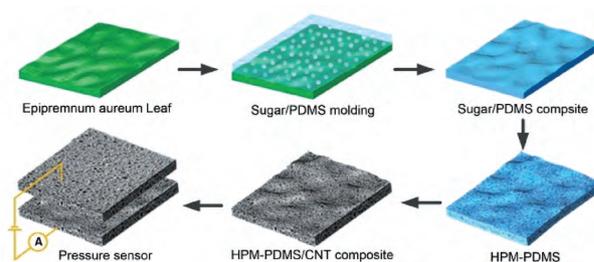


图 11 利用白砂糖溶解获得电极内部多孔微结构的流程^[71]

Fig. 11 Process of obtaining the porous microstructure inside the electrode by dissolving white sugar^[71]

械强度性能优异的气凝胶电介质(比传统的金属、碳和有机材料高 2~5 倍), 提升柔性压力传感器的性能。该技术能够对通过冻干条件的控制在一定程度上调控内部孔空隙结构, 但是其成本相对较高, 工艺较复杂。

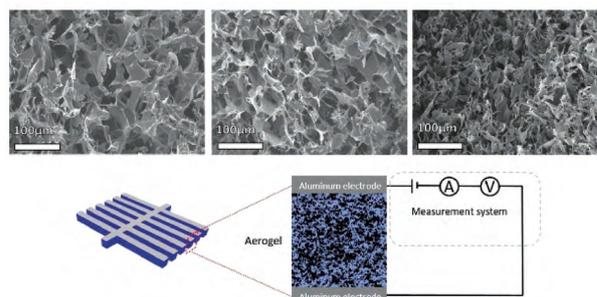


图 12 气凝胶形貌 SEM 图像以及传感器的示意图^[74]

Fig. 12 SEM and schematic diagram of aerogel sensor^[74]

4.5 3D 打印法

3D 打印是一种快速成型技术, 能够较好兼容聚合物、纳米复合材料、水凝胶等多种类型材料, 近几年在柔性压力传感方向的应用正在逐渐增多^[76~82]。3D 打印技术的优点是能够实现不同形貌微结构可控制造, 从而为器件的结构-性能关系建立以及性能调控提供有力手段。Wang 等^[83] 利用碳纳米管在 PDMS 微球表面进行沉积包覆, 制得了适用于 3D 打印方式的墨水, 通过 3D 打印制备了仿生人指纹的螺旋状微结构电极, 与叉指电极封装获得的柔性电阻式压力传感器在小于 0.12 kPa 压力范围内灵敏度为 2.08 kPa^{-1} , 其制备流程如图 13(a, b) 所示。本课题组通过 3D 墨水直写法制备了基于 PDMS 和导电炭黑复合材料的线性微结构弹性电介质层(图 13c), 通过优化复合材料的组分调控油墨流变性能, 由流变曲线(图 13c)可知, 油墨具有明显的剪切变稀的特性。通过调整

打印条件,实现对微结构形貌的调控(图 13c),已初步用于柔性压力传感器,其性能得到显著增强,相关论文正在撰写。3D 打印技术在带来微结构

制备的便利性与良好可控性的同时,也面临加工效率相对较低、成本较高、一般需要额外工艺进行后续处理等不足。

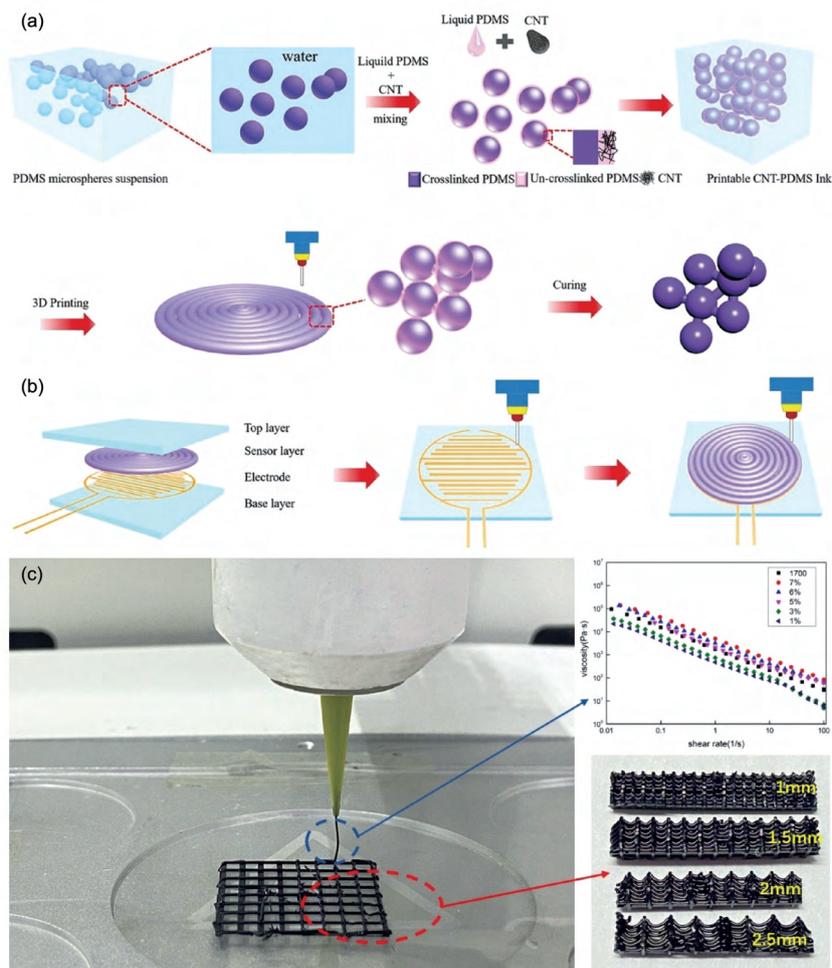


图 13 (a) 3D 打印活性层及其(b)器件制备示意图^[83]; (c)本课题组利用墨水直写法制备微结构化功能层及墨水流变性能

Fig. 13 (a) Process of 3D printing for the active layer and (b) its corresponding process of flexible pressure sensor fabrication^[83]; (c) Preparation of the microstructured functional layer by the 3D ink direct writing method in our group and rheological properties of the ink

4.6 其他方法

除上述几种微结构制造方法外,近年来还有借助纳米材料生长形成三维多级复合微纳结构^[30]、磁场诱导微结构形成^[84]、印刷制造^[85, 86]等微结构化方法被用于提升柔性压力传感器性能。本课题组前期制备了基于 PDMS、热膨胀微胶囊、低维纳米导电填料的复合功能油墨,并利用全印刷技术制备了电容式柔性压力传感阵列^[85](图 14a)。研究表明,热膨胀微胶囊能够在柔性压力传感器功能层内部形成可控的多孔微结构(图 14b),通过在多孔聚合物基质中添加银纳米线与多孔微结构形成协同机制,能够显

著提升器件在不同压力范围内的灵敏度(图 14c)。相比于纯 PDMS 介电层,添加热膨胀微胶囊和纳米银线后,器件在 0~5 kPa 压力范围内灵敏度提升最高可达 1229 倍,在中、高压区间 10~700 kPa,器件灵敏度仍有 60 倍提高。基于此方法制备的电容式柔性压力传感阵列,其响应时间为 50 ms(图 14d),在 100 kPa 压力下循环冲击 3600 次器件电容变化小于 5%(图 14e),检测限为 1.3 Pa,阵列性能离散性小于 5%,可用于人体运动(图 14f)、健康以及压力分布等监测(图 14g)。

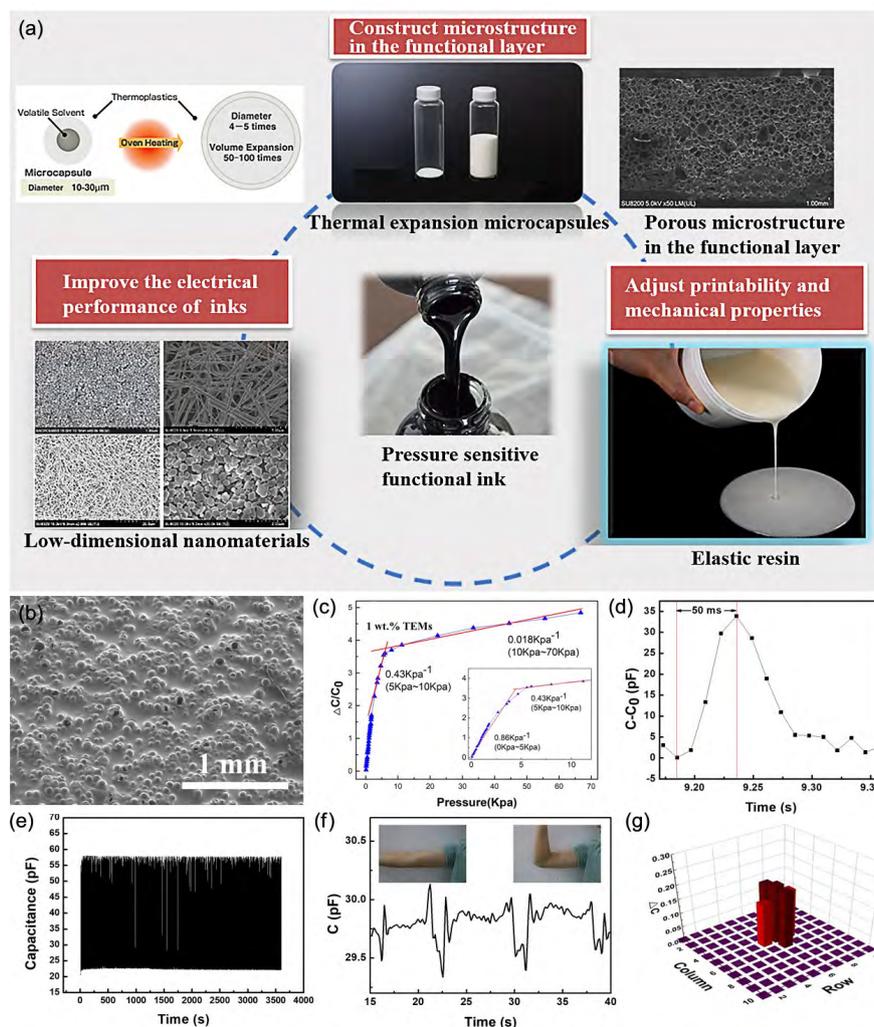


图 14 (a) 基于 PDMS、热膨胀微胶囊、低维纳米导电填料的复合功能油墨; (b) 热膨胀微胶囊在 PDMS 内部形成的多孔微结构^[85]; (c) 柔性压力传感器灵敏度特性曲线^[85]; (d) 响应时间曲线^[85]; (e) 100 kPa 压力冲击下稳定性曲线^[85]; (f) 曲臂测试^[85]; (g) 压力分布测试^[85]

Fig. 14 (a) The pressure sensitive composite ink based on PDMS, thermal expansion microcapsules and low-dimensional nanomaterials; (b) The porous microstructure formed by thermally expansion microcapsules in PDMS^[85]; (c) The sensitivity characteristic curve of the flexible pressure sensor^[85]; (d) response time^[85]; (e) cyclically stability under 100 kPa^[85]; (f) crank arm test^[85]; (g) pressure distribution test^[85]

表 1 从工艺复杂度、成本、是否适合批量化、微结构可控性以及生产效率等几个方面对上述微结构制造方法进行了系统比较。可以看出,上述微结构制造方法在几个指标中均还存在有待进一步提升的空

间。开发一种工艺简单、低成本且适合批量化生产的微结构制造的新方法,该方法同时要求能够实现微结构的有效调控与高效制造,这对于先进传感器领域的制造技术提升非常必要。

表 1 已报道不同微结构制造方法比较

Table 1 Comparison of different fabrication methods for the microstructures

Fabrication methods	Easy-to-fabrication	low-cost	Mass production	Microstructure controllability	Production efficient
Lithography template	+	+	+++	+++	++
Natural template	++	+++	+	+	+
Sacrificial template	++	++	++	++	++
Vacuum freeze-drying	++	++	++	++	+
3D printing	++	++	++	++	++
Print	+++	+++	+++	++	+++

+represents the corresponding rank; More+ indicate a higher rating.

5 柔性压力传感器材料

柔性压力传感器除了具备良好的传感特性之外,还应根据实际的应用场景,具备优异的柔韧性、可拉伸性、生物相容性、自愈合性、自供电性等特点。如前所述,微结构化是提升柔性压力传感器性能的重要途径。与此同时,对于器件所用材料的选择、优化将与其微结构形成协同效应,共同决定柔性压力传感器最终的应用性能。一般而言,柔性压力传感器从结构上包括三个部分:柔性基材、电极层和传感功能层,其中以金、银、氧化铟锡(ITO)等材料为基础制备的电极层已经得到了广泛的研究,本文将主要介绍柔性基材以及传感功能层。

5.1 柔性基材

5.1.1 非功能性支撑基材

鉴于大面积、低成本和柔性化的市场需求,当前柔性压力传感器用的柔性基材主要聚焦于有机高分子材料,如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚氨酯(PU)、聚酰亚胺(PI)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等。PDMS是一种主链为—Si—O—Si—交替排列的线性聚硅氧烷^[87],具有优异的透光性、生物相容性和热稳定性,常用于可拉伸柔性压力传感器。例如 Shiratori 等^[32]利用气/水界面制备了带有仿生鱼鳞微结构的PDMS薄膜,具有102.86%的拉伸伸长率,将其用于传感器中在小于1 kPa的压力范围其灵敏度可达70.86 kPa⁻¹,性能明显增强。PU是在大分子链上含有重复氨基甲酸酯基团(—NH—COO—)的一类高分子聚合物,可以增塑并溶解在许多溶剂中,具有良好的耐磨性、弹性、易于加工等特性。PI具有出色的稳定性、绝缘性和力学性能,可以承受-40~400 °C的温度变化。PET是一种耐高温聚酯薄膜,同时具备优异的光学和机械性能。此外,聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、聚醚砜(PES)等有机聚合物,以及德国BASF公司生产的全生物降解材料聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇(PBAT)也都能够很好地满足柔性压力传感器的柔韧性以及强度要求。上述柔性聚合物基材为微结构化柔性压力传感器提供了载体支撑,使其具备良好的柔性、机械强度、可加工性等特点,而被广泛应用。

5.1.2 自修复基材

柔性传感器随着使用时间的延长,容易出现老化、损坏、失效等问题,从而影响数据收集和传输的准确性。因此,赋予材料快速自修复响应性能对提高其传感稳定性并延长使用寿命有着重要的作用。自修复材料能够在外部刺激下(如光、热等),通过可逆化

学键的重建或使用修复剂“自动”修复损伤或裂纹。

Mi 等^[88]受到多重氢键自修复机理的启发,利用PDMS与甲苯2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)形成的可逆氢键,随后将羧基化碳纳米管(CNT—COOH)导电填料引入到PDMS-TDI弹性体基体中,其修复机理如图15所示。羧基化碳纳米管在弹性体基体中形成了导电网络,丰富了复合材料内部的氢键,有助于提升弹性体的拉伸性(超过1000%)、自愈合能力(98.1%)和灵敏度(2.43)。Li 等^[89]开发了一种基于Diels-Alder化学合成的可愈合聚氨酯(HPU)基底,并将其用于电容式柔性压力传感器的介电层和电极,实现了器件整体的可愈合性,将传感器切开并愈合后灵敏度可恢复至原始水平的85%。相比于传统的柔性电子器件,具备自修复性能的柔性基材可增强电子器件的使用寿命、提高数据信息的可靠性和稳定性。

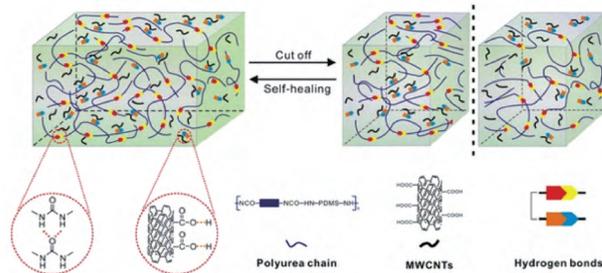


图15 基于多重氢键自修复的修复机理示意图^[88]

Fig. 15 Repair mechanism diagram based on multiple hydrogen bond self-repair^[88]

5.2 微结构化功能层

功能层材料是柔性压力传感器的“核心部分”,根据不同的传感机制,需要考虑选择不同类型的功能材料并设计多样化的微结构。一般来说功能层多为复合材料,由弹性聚合物基体和功能性填料组成。弹性聚合物基体与上述柔性基材的聚合物类似,近年来常用的功能性填料有碳纳米材料、纳米金属、导电聚合物、二维材料MXene和导电水凝胶等。

5.2.1 碳纳米材料

碳基纳米材料由于其独特的化学稳定性和生物相容性是制备柔性压力传感器的适宜材料,如:石墨烯(Graphene)、碳纳米管(CNTs)、纳米炭黑(CB)等。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,具有大比表面积和高载流子迁移率,同时其机械性能和热稳定性也十分优异^[90]。碳纳米管具备优异的各向异性和良好的导电性能,将CNTs加入纳米纤维素并通过冷冻干燥能够在其内部形成多孔结构,当掺入25% CNTs时

气凝胶电导率为 0.029 S/cm, 有利于传感器灵敏度的提升^[91]。纳米炭黑是一种无定形碳, 表面积很大, Jiang 等^[92]将球形纳米炭黑分散到聚氨酯中制成 TPU/CB 浆料, 通过丝网印刷形成凸起结构, 受压时形变引起的渗流效应提升了传感器的灵敏度(在 0~100 kPa 范围内为 5.205 kPa⁻¹)。

5.2.2 纳米金属

纳米金属主要包括不同形貌的金属纳米颗粒、纳米片以及纳米线等, 这些纳米金属材料具有良好的机械柔性和电学性能, 被广泛用于柔性压力传感器的制备中^[93]。复旦大学的 Li 等^[94]通过在 PDMS 中掺杂海胆状纳米金属镍形成复合材料, 将电荷集中在镍颗粒的尖端上, 从而产生电场的局部增强效应, 使获得的柔性压力传感器在高达 1.7 MPa 的压力范围内灵敏度有优异的线性度。金属纳米线因其形成薄膜后良好的柔韧性和透光性, 常被用于柔性压力传感器的电极和功能层添加剂。例如 Lou 等^[95]通过复制光刻模板形成金字塔结构并且掺杂 Ag NWs 来控制介电层的介电常数, 从而提高传感器的灵敏度和响应范围。

5.2.3 二维材料 MXene

MXene 是一种二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物, 既具有二维材料较高的比表面积, 又有金属导电性, 而表面基团使其具有良好的亲水性和丰富的物理、化学性能。此外由于 MXene 层间距离较宽, 对于压力有较高的灵敏度和柔韧性, 因此成为制备柔性压力传感器的热门材料。例如 Park 等^[96]采用静电纺丝的方法制备了 MXene/PVDF-TrFE 复合材料的丝状网络结构介电层, 加入 MXene 后, 在复合介电层内部形成了微观偶极子和微电容网络(图 16), 使介电常数提高约 100%, 压缩模量降低约 58%, 传感器的灵敏度得到显著提升。Li 等^[97]通过砂纸模板制作了微棘状结构并且采用热喷涂方法在微结构 PDMS 上沉积高导电性的 MXene 纳米片, 随着压力增加 MXene 与电极接触面积不断变化, 从而提高压力传感器的传感性能。

5.2.4 导电聚合物

基于导电聚合物如 PEDOT、聚吡咯 (PPy)、聚苯胺 (PANI) 等制备的传感器, 因其良好的柔韧性、延展性和高电导率而备受关注。其中 PEDOT 及其聚合物的电导率能达到 550~1000 S/cm, 并且具有良好的透光性, 近年来被广泛应用于柔性压力传感器的制备。例如 Crispin 等^[74, 98]用 PEDOT:PSS、纳米纤维素 (NFC)、GOP 三种有机物水分散液制备了一种新型的有机混合离子-电子导电凝胶, 通过冷

化学进展, 2022, 34(10): 2202~2221

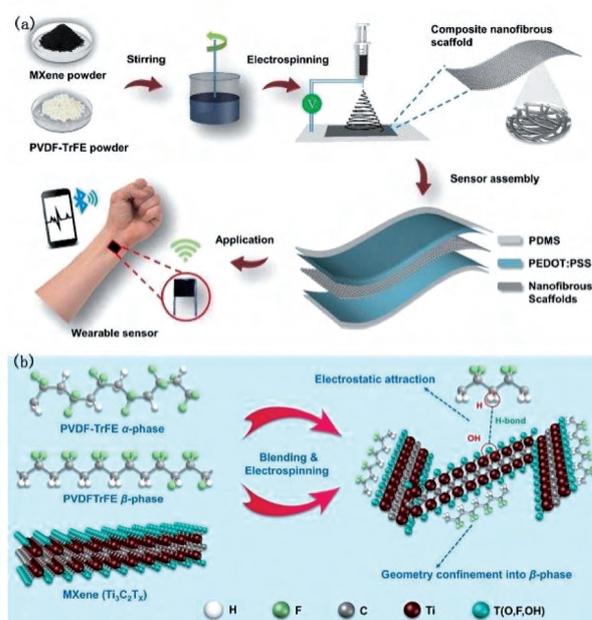


图 16 以 MXene 与 PVDF-TrFE 复合材料为介电层制备的电容式柔性压力传感器^[96]: (a) 制备流程; (b) MXene 与 PVDF-TrFE 相互作用示意图

Fig. 16 Capacitive flexible pressure sensor based on MXene and PVDF-TrFE composite dielectric layer^[96]: (a) Preparation process; (b) Interaction of MXene and PVDF-TrFE

冻干燥制成多孔结构功能层, 该气凝胶能够以最小的参数串扰感测压力、温度和湿度三个参数。Baig 等^[27]通过在 PDMS 半球上涂有多层电导率不同的 (PEDOT:PSS)/PUD 溶液用作柔性压力传感器的活性层, 如图 17 所示, 受压时从外层到内层的电流路径分别以较高到较低的电阻逐渐激活, 导致传感器压阻变化的延迟饱和趋势, 从而在大范围内产生线性压力传感能力。

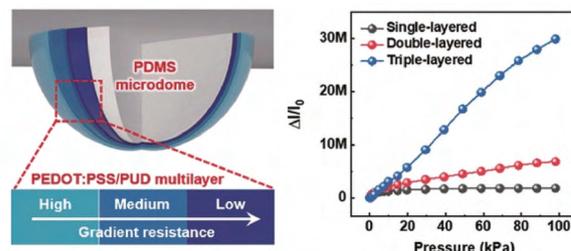


图 17 表面沉积有 (PEDOT:PSS)/PUD 的半球微结构及灵敏度曲线^[27]

Fig. 17 the hemisphere structure coated with (PEDOT:PSS)/PUD solution and sensitivity curve^[27]

5.2.5 导电水凝胶

水凝胶是一种具有高含水量的三维弹性交联水合聚合物网络, 导电水凝胶可分为电子导电 (ECHs)

· 2215 ·

和离子导电(ICHs)两类^[99]。电子导电水凝胶一般通过直接交联导电材料或将水凝胶前驱体溶液与导电填料聚合并凝胶化得到;离子导电水凝胶聚合物网络中含有大量的自由离子,通常是通过将离子盐溶解到水凝胶中得到的。导电水凝胶结合了导电性与弹性,并且具有良好的柔韧性、延展性和生物相容性等特点,被研究者广泛用于传感器的制备。

Guo 等^[14]利用 PVA/H₃PO₄ 离子凝胶制备了一种自填充结构的介电层(如图 18),受力压缩时离子凝胶与电极层形成双电层,电极上的离子与离子凝胶上的相反离子以纳米距离聚集,使电容显著提高,从而提高灵敏度,同时扩大压力响应范围。Zhang 等^[100]利用明胶甲基丙烯酰(GelMA)水凝胶复制金字塔微结构作为传感器的介电层,GelMA 水凝胶的杨氏模量(1.2~15.9 kPa)和相对介电常数(16~39)都可以在很大范围内定制,得到的传感器在 0~17 kPa 内比聚合物 PDMS 的传感器灵敏度高一个数量级。但由于导电水凝胶含水率高,易失水,杨氏

模量低,显示自然柔韧性,会导致水凝胶传感器易损坏、不耐用,因此在使用时应考虑改善其保水性和力学支撑性能。

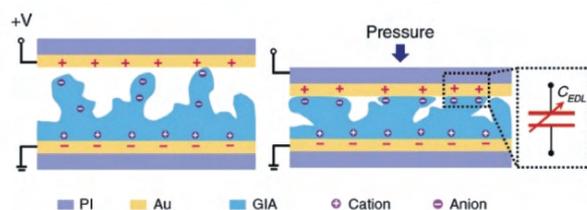


图 18 离子凝胶电双层柔性压力传感器示意图^[14]

Fig. 18 Schematic diagram of the flexible pressure sensor based on electric double-layer ion gel^[14]

6 应用

传感器是万物互联时代的关键技术,在人体健康与运动监测、人机交互和智慧医疗等领域具有广阔的应用前景(图 19)。新型微结构化柔性压力传

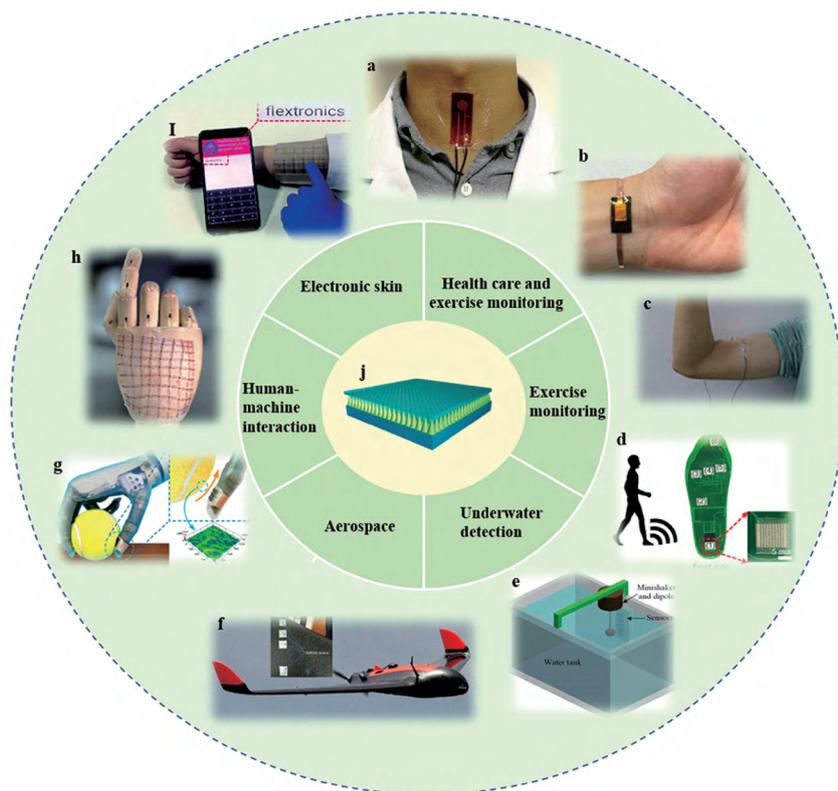


图 19 微结构化柔性压力传感器的典型应用:(a)人体发声监测^[92]; (b)监测人体脉搏^[31]; (c)手肘弯曲监测^[85]; (d)智能鞋垫监测足底压力分布^[101]; (e)用于皮艇上的传感器在水中模拟实验图^[102]; (f)用于无人机表面监测飞行压力^[36]; (g)抓取网球的机器人手^[33]; (h)电子皮肤用于机器人手^[103]; (i)电子皮肤键盘^[95]; (j)微结构的传感器示意图

Fig. 19 Typical applications of flexible pressure sensors with microstructures (a) human vocalization monitoring^[92]; (b) pulse monitoring^[31]; (c) elbow bending monitoring^[85]; (d) smart insole^[101]; (e) water simulation experiment diagram of sensors used on kayaks^[102]; (f) flight pressure monitoring^[36]; (g) robotic hand grabbing tennis balls^[33]; (h) electronic skin used in robotic hands^[103]; (i) electronic skin keyboard^[95]; (j) diagram of microstructured sensors

传感器在过去数年内取得了较大研究进展,其综合传感性能有了显著的提高。在智慧医疗领域,微结构化柔性传感器被用于脉搏、心率、血压和步态等人体健康关键参数的监测。在人机交互领域,微结构化柔性压力传感器被用于实时快速地捕捉各种压力刺激信号,经系统处理后输出至执行机构,完成人机交互。

6.1 医疗健康与运动监测

随着大数据和人工智能的发展,人们更倾向于使用数据来管理自己的健康。精准、快速地获取人体活动产生的各种压力信号(如脉搏、肌肉应力、足底压力等)对发展智慧医疗具有十分重要的意义(图 20)。

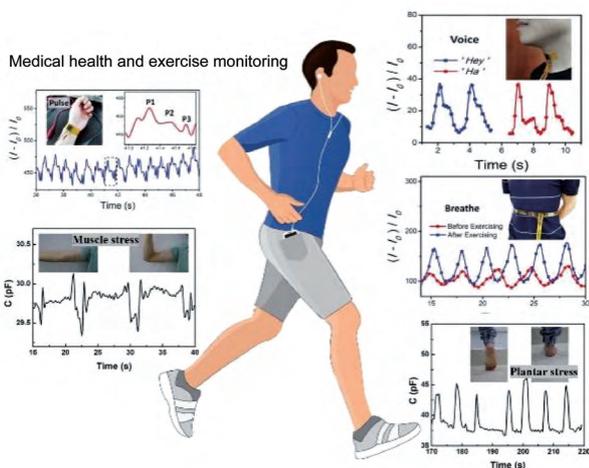


图 20 柔性压力传感器用于人体健康与运动监测^[85,104]

Fig. 20 Applications of the flexible pressure sensor on human health and exercise monitoring^[85,104]

Bao 等^[103]受人体皮肤微结构的启发,设计制备了一种具有可伸缩矩阵网络结构的柔性传感器阵列,各个传感单元通过蜿蜒结构连接,可同时无串扰监测压力、应变、温度、湿度、接近以及热、磁、光等性能的变化(图 21)。鲍哲楠等^[105]将金字塔与微柱结构结合,设计并制备了一种超薄的柔性压力传感器,利用微柱界面的放大效应显著增强了传感器从人体获得压力信号的能力。该器件能够准确地检测人体颈部静脉微弱的脉冲信号并对心脏病患者进行甄别。Hu 等^[106]利用石墨烯气凝胶微球制备了温度和压力双参数柔性传感器,气凝胶良好的可压缩性使得器件对于微小压力极为敏感,可用于评估帕金森患者病症的严重程度。

人的走路姿势和步态可以在一定程度上反映身体健康状况,通过设计具有足底压力传感功能的智能鞋垫可对人体的运动信息和步态模式进行实时监

测。Xiao 等^[86]利用丝网印刷技术制备了微结构化柔性压力传感器,并将其集成于智能鞋垫用于诊断高拱足和扁平足并识别行走步态。Zhuang 等^[34]利用选择性激光烧结技术制备了导电功能层具有内部三维多孔结构的柔性压力传感器,将其放在鞋底的四个压力感应位置用来准确地检测压力分布,监控运动健康。

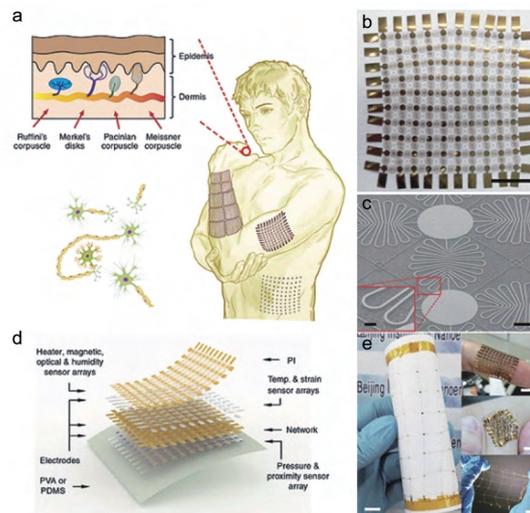


图 21 (a)传感器网络可用于人体手臂表面以及腹部皮肤;(b)电子皮肤光学图像;(c)传感阵列蜿蜒结构的 SEM 图像;(d)传感器的结构示意图;(e)传感器具有高度可拉伸性用于手指等皮肤^[103]

Fig. 21 (a) The sensor network can be used on the surface of the human arm and the abdominal skin; (b) the optical image of the electronic skin; (c) the SEM image of the serpentine structure of the sensor array; (d) the composition of the sensor; (e) the sensor is highly stretchable for use in fingers and other skin^[103]

6.2 人机交互

在基于柔性压力传感器的人机交互系统中,首先通过柔性传感器捕捉人体运动状态以及实时体征信号,随后系统对信号进行处理并输出,再由机器执行特定的功能。2021年,中国科学院半导体研究所沈国震等^[108]总结了基于柔性传感器的人机交互系统研究进展,将人机交互系统分为输入、通信与信号处理和输出三个部分(图 22),信号输入端则主要通过可穿戴柔性传感器获得信号。

Zhu 等^[109]使用带有垂直排列碳纳米管阵列的氮化钽纳米片制备了高性能的传感器,氮化钽纳米片与碳纳米管阵列层层排列的夹层结构形成了高导电的 3D 网络结构,为传感器的应变响应提供了高灵敏度(10%的应变范围,应变系数达 386)。将传

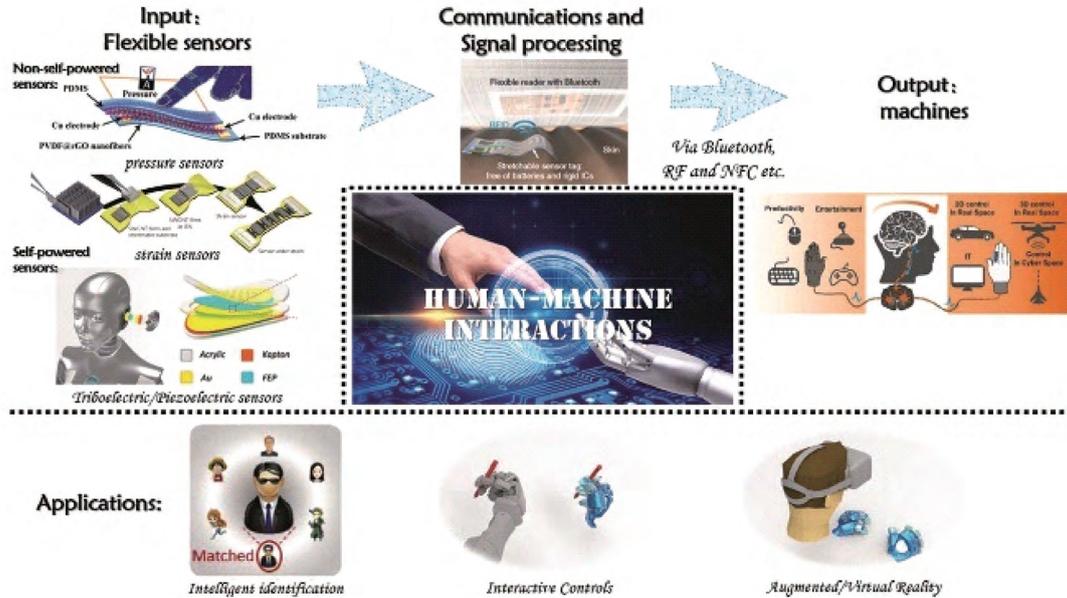


图 22 由柔性传感器和软机器组成的人机交互界面及其实际应用^[108]

Fig. 22 Human-machine interaction interface composed of flexible sensors and soft machines and its practical application^[108]

传感器与机器人系统进行集成,传感器将感知到的人的手指弯曲运动信号传输给机器手的控制系统,从而实现实时控制(图 23a)。Park 等^[110]制备了具有内部多孔微结构的电容式柔性压力传感器,并将其集成于机械手表面进行物体抓握测试(图 23b)。研究表明,微结构有效地提升传感

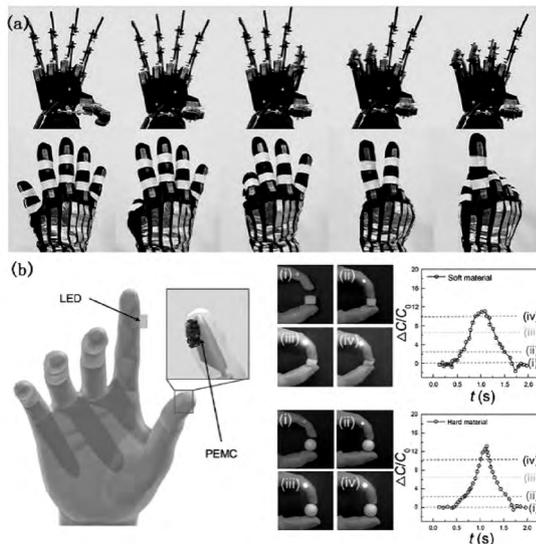


图 23 (a)从“5”到“1”的手势演示实时控制机器手的照片^[109]; (b)集成机器人手、抓握过程示意图及其压力响应曲线^[110]

Fig. 23 (a) Photographs of instant controlling of robot hand by demonstrating the gestures from “five” to “one”^[109]; (b) the diagram of the integrated robot hand, grasping process and its pressure response curve^[110]

器的传感性能,从而使在机械手在抓取实验中能够稳定、连续、准确地进行抓握。

Wang 等^[61]通过研究不同砂纸结构对传感器性能的影响,得到了高灵敏度的微结构化传感器,将其制成一个可穿戴的智能手套,并且连入一个单芯片计算机系统,以取代鼠标的功能。高性能的微结构化传感器赋予智能手套优异的灵敏和稳定性,使其在人机交互中具有出色的表现。Lou 等^[95]制备了基于银纳米线的微结构化透明柔性压力传感阵列,并制作成可穿戴触摸键盘,可用于人机交互输入界面。

7 结论与展望

柔性压力传感器是发展人工智能和物联网技术的关键基础元件,已在人机交互、智慧医疗、电子皮肤、感知重建等方面展示了其广阔的应用前景。近年来,利用微结构增强柔性压力传感器性能是本领域的研究热点,并取得了重大进展。在此基础上,本文围绕微结构对于柔性压力传感器性能增强的机制、微结构的构筑与实现方法、常用的柔性压力传感器材料以及器件在人机交互、医疗健康等领域的典型应用等方面进行详细阐述与总结,期望能够为先进传感领域的微结构设计、制造技术基础夯实和传感机制创新提供参考。

尽管微结构化柔性压力传感器的研究取得了长足进步,但在微结构制造方法、传感机制、器件性能

等方面还存在不足。现有微结构化制造方法在工艺复杂度、成本、是否适合批量化、微结构可控性以及生产效率等几个指标中还有短板存在。开发一种工艺简单、低成本且适合批量化生产的微结构制造的新方法,对于先进传感器领域的制造技术提升已迫在眉睫。在传感机制方面,单一的微结构强化机制难以满足柔性压力传感器对于综合性能进一步提升的要求,多模态传感机制与器件实现方法的研究还较为缺乏,亟需探索新的传感性能增强协同机制。利用多级三维微纳结构,结合柔性压力传感器敏感功能材料的设计与优化,有望形成“微结构-材料”协同性能增强机制,进一步改善器件灵敏度、压力响应范围、响应时间、检测限等综合性能。在器件性能方面,还存在高灵敏度与宽压力响应范围难以兼得、生物相容性不佳、多模态信号串扰、服役环境下器件界面失配、器件空间分辨率和压力分辨率不足以及环境稳定性不佳等共识性问题,广大研究者正在进行相关问题的深入研究。

随着研究的深入,柔性压力传感器逐渐被赋予了更多的功能,包括自愈合性、自供能性、可降解性、可拉伸性等;器件集成度也获得较大提升。因此,将多模态的柔性传感器与柔性电源、储能器件、柔性电路等进行集成,利用一体化增材制造技术获得低成本、大面积、柔性化的传感系统,进而在电子皮肤、植入式智慧医疗等场景中进行应用是本领域的发展趋势。柔性压力传感器已经成为一个典型的多学科、多技术交叉领域,需要不同学科背景的研究人员共同协作,共同努力推动其发展,真挚地希望本文能够为读者带来关于柔性压力传感器发展的思考和相关技术参考。

参 考 文 献

- [1] Mück J E, Ünal B, Butt H, Yetisen A K. Trends in Biotechnology, 2019, 37(6): 563.
- [2] Mishra R B, El-Atab N, Hussain A M, Hussain M M. Adv. Mater. Technol., 2021, 6(4): 2001023.
- [3] Kalambate P K, Dhanjai, Huang Z M, Li Y K, Shen Y, Xie M L, Huang Y H, Srivastava A K. Trac Trends Anal. Chem., 2019, 115: 147.
- [4] Huang Y, Fan X Y, Chen S C, Zhao N. Adv. Funct. Mater., 2019, 29(12): 1808509.
- [5] Qin J, Yin L J, Hao Y N, Zhong S L, Zhang D L, Bi K, Zhang Y X, Zhao Y, Dang Z M. Adv. Mater., 2021, 33(34): e2008267.
- [6] Li J, Bao R R, Tao J, Peng Y Y, Pan C F. J. Mater. Chem. C, 2018, 6(44): 11878.
- [7] Chen W F, Yan X. J. Mater. Sci. Technol., 2020, 43: 175. 化学进展, 2022, 34(10): 2202~2221
- [8] Cai S S, Han Z Y, Wang F L, Zheng K W, Cao Y, Ma Y J, Feng X. Sci. China Inf. Sci., 2018, 61(6): 1.
- [9] He J, Zhang Y F, Zhou R H, Meng L R, Chen T, Mai W J, Pan C F. J. Materomics, 2020, 6(1): 86.
- [10] Liu X, Wei Y, Qiu Y Y. Micromachines, 2021, 12(6): 695.
- [11] Wang X W, Liu Z, Zhang T. Small, 2017, 13(25): 1602790.
- [12] Xiong Y X, Hu Y G, Zhu P L, Sun R, Wang Z P. Prog. Chem., 2019, 31(6): 800. (熊耀旭, 胡友根, 朱朋莉, 孙蓉, 汪正平. 化学进展, 2019, 31(6): 800.)
- [13] He F L, You X Y, Wang W G, Bai T, Xue G F, Ye M D. Small Methods, 2021, 5(3): 2001041.
- [14] Bai N N, Wang L, Wang Q, Deng J, Wang Y, Lu P, Huang J, Li G, Zhang Y, Yang J L, Xie K W, Zhao X H, Guo C F. Nat. Commun., 2020, 11: 209.
- [15] Li S P, Liu H, Zhu Z C, Sun X F, Tang Z H, Guo Y, Hu Q, Zhang Y. Smart Mater. Struct., 2021, 30(2): 025004.
- [16] Fernandes L C, Correia D M, Pereira N, Tubio C R, Lanceros-Méndez S. Compos. Sci. Technol., 2021, 214: 108976.
- [17] Keum K, Heo J S, Eom J, Lee K W, Park S K, Kim Y H. Sensors, 2021, 21(2): 442.
- [18] Chhetry A, Kim J, Yoon H, Park J Y. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(3): 3438.
- [19] Xiao Y, Duan Y, Li N, Wu L L, Meng B, Tan F H, Lou Y, Wang H, Zhang W G, Peng Z C. ACS Sens., 2021, 6(5): 1785.
- [20] Hassinen T, Eiroma K, Mäkelä T, Ermolov V. Sens. Actuat. A Phys., 2015, 236: 343.
- [21] Yeo S Y, Park S, Yi Y J, Kim D H, Lim J A. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(49): 42996.
- [22] Baek S, Bae G Y, Kwon J, Cho K, Jung S. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(34): 31111.
- [23] Griffith M J, Cooling N A, Elkington D C, Wasson M, Zhou X J, Belcher W J, Dastoor P C. Nanomaterials, 2021, 11(5): 1185.
- [24] Pan C F, Dong L, Zhu G, Niu S M, Yu R M, Yang Q, Liu Y, Wang Z L. Nat. Photonics, 2013, 7(9): 752.
- [25] Ren B, Liu J. Sensors, 2021, 21(11): 3780.
- [26] Eom J H, Choi H J, Pammi S V N, Tran V D, Kim Y J, Kim H J, Yoon S G. J. Mater. Chem. C, 2018, 6(11): 2786.
- [27] Lee Y, Myoung J, Cho S, Park J, Kim J, Lee H, Lee Y, Lee S, Baig C, Ko H. ACS Nano, 2021, 15(1): 1795.
- [28] Gao L B, Han Y, Surjadi J U, Cao K, Zhou W Z, Xu H C, Hu X K, Wang M Z, Fan K Q, Wang Y J, Wang W D, Espinosa H D. Sci. China Mater., 2021, 64(8): 1977.
- [29] Park J, Kim M, Lee Y, Lee H S, Ko H. Sci. Adv., 2015, 1(9): e1500661.
- [30] Bae G Y, Pak S W, Kim D, Lee G, Kim D H, Chung Y, Cho K. Adv. Mater., 2016, 28(26): 5300.
- [31] Park J, Kim J, Hong J, Lee H, Lee Y, Cho S, Kim S W, Kim J J, Kim S Y, Ko H. NPG Asia Mater., 2018, 10(4): 163.
- [32] Wang J, Tenjimbayashi M, Tokura Y, Park J Y, Kawase K, Li J T, Shiratori S. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10

- (36): 30689.
- [33] Wang Y C, Chen J N, Mei D Q. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2020**, 307: 111972.
- [34] Zhuang Y, Guo Y L, Li J, Yu Y Q, Jiang K Y, Zhang H, Guo S. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **2021**, 112(7/8): 2211.
- [35] Campos G H, Xi F. *Appl. Ergon.*, **2020**, 84: 103006.
- [36] Borup K T, Fossen T I, Johansen T A. *IEEE Trans. Aerosp. Electron. Syst.*, **2020**, 56(3): 2157.
- [37] Shao T Y, Wu J N, Zhang Y H, Cheng Y R, Zuo Z Q, Lv H K, Ying M L, Wong C P, Li Z. *Adv. Mater. Technol.*, **2020**, 5(5): 2070027.
- [38] Su Q, Huang X, Lan K B, Xue T, Gao W, Zou Q. *J. Micromech. Microeng.*, **2020**, 30(1): 015009.
- [39] Hou X Y, Guo C F. *Acta Phys. Sin.*, **2020**, 69(17): 178102. (侯星宇, 郭传飞. *物理学报*, **2020**, 69(17): 178102.)
- [40] Kwon D, Lee T I, Shim J, Ryu S, Kim M S, Kim S, Kim T S, Park I. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(26): 16922.
- [41] Wei P Q, Guo X L, Qiu X B, Yu D L. *Nanotechnology*, **2019**, 30(45): 455501.
- [42] Qiu Z G, Wan Y B, Zhou W H, Yang J Y, Yang J L, Huang J, Zhang J M, Liu Q X, Huang S Y, Bai N N, Wu Z G, Hong W, Wang H, Guo C F. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(37): 1870264.
- [43] 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 N. *Nat. Mater.*, **2010**, 9(10): 859.
- [44] Choi J, Kwon D, Kim K, Park J, Orbe D D, Gu J M, Ahn J, Cho I, Jeong Y, Oh Y, Park I. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(1): 1698.
- [45] Chen M R, Luo W F, Xu Z Q, Zhang X P, Xie B, Wang G H, Han M. *Nat. Commun.*, **2019**, 10: 4024.
- [46] Stru'mpler R, Glatz-Reichenbach J. *J. Electroceramics*, **1999**, 3(4): 329.
- [47] Li F C, Kong Z, Wu J H, Ji X Y, Liang J J. *Acta Phys. Sin.*, **2021**, 70(10): 1. (李凤超, 孔振, 吴锦华, 纪欣宜, 梁嘉杰. *物理学报*, **2021**, 70(10): 1.)
- [48] Zhang W G, Xiao Y, Duan Y, Li N, Wu L L, Lou Y, Wang H, Peng Z C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(43): 48938.
- [49] Feng C F, Yi Z F, Jin X, Seraji S M, Dong Y J, Kong L X, Salim N. *Compos. B Eng.*, **2020**, 194: 108065.
- [50] Zhang J P, Wang Z Y, Peng Z C. *Adv. Theory Simul.*, **2021**, 4(12): 2100247.
- [51] 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, Chung U I. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(21): 3451.
- [52] Shu Y, Tian H, Yang Y, Li C, Cui Y L, Mi W T, Li Y X, Wang Z, Deng N Q, Peng B, Ren T L. *Nanoscale*, **2015**, 7(18): 8636.
- [53] Zhou X, Zhang Y N, Yang J, Li J L, Luo S, Wei D P. *Nanomaterials*, **2019**, 9(4): 496.
- [54] Yao H B, Ge J, Wang C F, Wang X, Hu W, Zheng Z J, Ni Y, Yu S H. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(46): 6692.
- [55] Chen X, Shao J, Tian H, Li X, Li S. *Advanced materials and technologies.*, **2020**, 5(7): 2000046.
- [56] Tee B C K, Chortos A, Dunn R R, Schwartz G, Eason E, Bao Z N. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24(34): 5427.
- [57] 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. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(11): 10128.
- [58] Zhu B W, Ling Y Z, Yap L W, Yang M J, Lin F G, Gong S, Wang Y, An T C, Zhao Y M, Cheng W L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(32): 29014.
- [59] Cheng L, Wang R, Hao X, Liu G. *Sensors*, **2021**, 21(1): 289.
- [60] Zhu B W, Niu Z Q, Wang H, Leow W R, Wang H, Li Y G, Zheng L Y, Wei J, Huo F W, Chen X D. *Small*, **2014**, 10(18): 3625.
- [61] Wang X L, Xia Z D, Zhao C, Huang P, Zhao S F, Gao M, Nie J K. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2020**, 312: 112147.
- [62] Lyu H B, Ping X Y, Gao R Q, Xu L L, Pan L J. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2017**, 30(5): 603.
- [63] Wan Y B, Qiu Z G, Huang J, Yang J Y, Wang Q, Lu P, Yang J L, Zhang J M, Huang S Y, Wu Z G, Guo C F. *Small*, **2018**, 14(35): e1801657.
- [64] Li T, Luo H, Qin L, Wang X W, Xiong Z P, Ding H Y, Gu Y, Liu Z, Zhang T. *Small*, **2016**, 12(36): 5042.
- [65] Tang X, Wu C Y, Gan L, Zhang T, Zhou T T, Huang J, Wang H, Xie C S, Zeng D W. *Small*, **2019**, 15(10): e1804559.
- [66] Jian M Q, Xia K L, Wang Q, Yin Z, Wang H M, Wang C Y, Xie H H, Zhang M C, Zhang Y Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(9): 1606066.
- [67] Kang S B, Lee J, Lee S, Kim S, Kim J K, Algadi H, Al-Sayari S, Kim D E, Kim D, Lee T. *Adv. Electron. Mater.*, **2016**, 2(12): 1600356.
- [68] Han J W, Kim B, Li J, Meyyappan M. *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 102(19): 193104.
- [69] Guan X, Wang Z Y, Zhao W Y, Huang H Y, Wang S P, Zhang Q, Zhong D X, Lin W E, Ding N, Peng Z C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(23): 26137.
- [70] Ma Z H, Meng B, Wang Z Y, Yuan C C, Liu Z W, Zhang W G, Peng Z C. *Nano Energy*, **2020**, 78: 105216.
- [71] Zhao T T, Li T K, Chen L L, Yuan L, Li X F, Zhang J H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(32): 29466.
- [72] Jung Y, Lee W, Jung K, Park B, Park J, Ko J, Cho H. *Polymers*, **2020**, 12(6): 1412.
- [73] Zu G Q, Kanamori K, Maeno A, Kaji H, Nakanishi K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(31): 9722.
- [74] Han S B, Alvi N U H, Granl6f L, Granberg H, Berggren M, Fabiano S, Crispin X. *Adv. Sci.*, **2019**, 6(8): 1802128.
- [75] Chen Y P, Hu L T, Li C C, Dang B K, Sun Q F, Zhai T Y, Li H Q. *InfoMat*, **2020**, 2(6): 1225.
- [76] Gao Y, Xu M D, Yu G H, Tan J P, Xuan F Z. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2019**, 299: 111625.

- [77] Yu L H, Li W P, Wei C H, Yang Q F, Shao Y L, Sun J Y. *Nano Micro Lett.*, **2020**, 12(1): 143.
- [78] Orangi J, Hamade F, Davis V A, Beidaghi M. *ACS Nano*, **2020**, 14(1): 640.
- [79] Yang W Z, Liu Y, Xu W, Nie H Y. *IEEE Sens. J.*, **2021**, 21(9): 10473.
- [80] Chen Y X, Deng Z R, Ri O Y, Zheng R H, Jiang Z Q, Bai H, Xue H. *Nano Energy*, **2021**, 84: 105866.
- [81] Wang Z Y, Guan X, Huang H Y, Wang H F, Lin W E, Peng Z C. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(11): 1970067.
- [82] Zhao W Y, Wang Z Y, Zhang J P, Wang X P, Xu Y T, Ding N, Peng Z C. *Adv. Mater. Technol.*, **2021**, 6(8): 2001218.
- [83] Wang H H, Yang H M, Zhang S, Zhang L, Li J S, Zeng X Q. *Adv. Mater. Technol.*, **2019**, 4(9): 1900147.
- [84] Zhou Q, Ji B, Wei Y Z, Hu B, Gao Y B, Xu Q S, Zhou J, Zhou B P. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(48): 27334.
- [85] Mo L X, Meng X Y, Zhao J, Pan Y Q, Sun Z C, Guo Z X, Wang W, Peng Z C, Shang C, Han S B, Hu K, Cao M J, Chen Y J, Xin Z Q, Lu J S, Li L H. *Flex. Print. Electron.*, **2021**, 6(1): 014001.
- [86] Xiao Y, Jiang S W, Liu P, Xue Z W, Zhu Y Y, Yu J T, Qiu J, Zhang W L. *Smart Mater. Struct.*, **2019**, 28(10): 105027.
- [87] Lauter U, Kantor S W, Schmidt-Rohr K, MacKnight W J. *Macromolecules*, **1999**, 32(10): 3426.
- [88] Jing X, Ma Z P, Antwi-Afari M F, Wang L, Li H, Mi H Y, Feng P Y, Liu Y J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(28): 10419.
- [89] Liu F, Han F, Ling L, Li J H, Zhao S F, Zhao T, Liang X W, Zhu D L, Zhang G P, Sun R, Ho D, Wong C P. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24(63): 16823.
- [90] Peng Y X, Zhou J Z, Song X, Pang K, Samy A, Hao Z M, Wang J. *Sensors*, **2021**, 21(2): 485.
- [91] Muthuraj R, Sachan A, Castro M, Feller J F, Seantier B, Grohens Y. *J. Renew. Mater.*, **2018**, 6(3): 277.
- [92] Jiang S W, Yu J T, Xiao Y, Zhu Y Y, Zhang W L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(22): 20500.
- [93] Lin W E, He C B, Huang H Y, Zhao W Y, Qiu Y B, Guan X, Zhang Q, Wang Z Y, Peng Z C. *Adv. Mater. Technol.*, **2020**, 5(5): 2000008.
- [94] Wu J N, Yao Y G, Zhang Y H, Shao T Y, Wu H, Liu S Y, Li Z, Wu L M. *Nanoscale*, **2020**, 12(41): 21198.
- [95] Shi R L, Lou Z, Chen S, Shen G Z. *Sci. China Mater.*, **2018**, 61(12): 1587.
- [96] Sharma S, Chhetry A, Sharifuzzaman M, Yoon H, Park J Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(19): 22212.
- [97] Cheng Y F, Ma Y N, Li L Y, Zhu M, Yue Y, Liu W J, Wang L F, Jia S F, Li C, Qi T Y, Wang J B, Gao Y H. *ACS Nano*, **2020**, 14(2): 2145.
- [98] Han S B, Jiao F, Khan Z U, Edberg J, Fabiano S, Crispin X. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(44): 1703549.
- [99] Wang L, Xu T, Zhang X. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2021**, 134.
- [100] Li Z K, Zhang S M, Chen Y H, Ling H N, Zhao L B, Luo G X, Wang X C, Hartel M C, Liu H, Xue Y M, Haghniaz R, Lee K J, Sun W J, Kim H, Lee J M, Zhao Y C, Zhao Y P, Emaminejad S, Ahadian S, Ashammakhi N, Dokmeci M R, Jiang Z D, Khademhosseini A. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(49): 2070326.
- [101] Chang H, Kim S, Kang T H, Lee S W, Yang G T, Lee K Y, Yi H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(35): 32291.
- [102] Asadnia M, Kottapalli A G P, Shen Z Y, Miao J M, Triantafyllou M. *IEEE Sens. J.*, **2013**, 13(10): 3918.
- [103] Hua Q L, Sun J L, Liu H T, Bao R R, Yu R M, Zhai J Y, Pan C F, Wang Z L. *Nat. Commun.*, **2018**, 9: 244.
- [104] Zhang T, Li Z Y, Li K, Yang X N. *Adv. Mater. Technol.*, **2019**, 4(12): 1900679.
- [105] Pang C, Koo J H, Nguyen A, Caves J M, Kim M G, Chortos A, Kim K, Wang P J, Tok J B H, Bao Z N. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(4): 634.
- [106] Mao R W, Yao W Q, Qadir A, Chen W Q, Gao W W, Xu Y, Hu H. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2020**, 312: 112144.
- [107] Ma L Q, Yu X C, Yang Y Y, Hu Y G, Zhang X Y, Li H Y, Ouyang X, Zhu P L, Sun R, Wong C P. *J. Materiomics*, **2020**, 6(2): 321.
- [108] Yin R Y, Wang D P, Zhao S F, Lou Z, Shen G Z. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(11): 2008936.
- [109] Zhang H J, Han W Q, Xu K, Zhang Y, Lu Y F, Nie Z T, Du Y H, Zhu J X, Huang W. *Nano Lett.*, **2020**, 20, 3449.
- [110] Choi J, Kwon D, Kim K, Park J, Orbe D D, Gu J, Ahn J, Cho I, Jeong Y, Oh Y, Park I. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(1): 1698.