

基于聚二甲基硅氧烷柔性可穿戴 传感器研究进展

Research Progress in Flexible Wearable Strain
Sensors Based on Polydimethylsiloxane

金 欣¹, 畅旭东¹, 王闻宇¹, 朱正涛^{1,2}, 林 童^{1,3}

(1 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,
天津 300387; 2 迪肯大学 前沿纤维研究与创新中心, 澳大利亚
吉朗 VIC3217; 3 南达科他矿业理工学院, 美国 拉皮德城 SD57701)

JIN Xin¹, CHANG Xu-dong¹, WANG Wen-yu¹,
ZHU Zheng-tao^{1,2}, LIN Tong^{1,3}

(1 State of Laboratory of Separation Membranes and Membrane
Process, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2
Future Fibres Research and Innovation Center, Deakin University,
Geelong VIC3217, Australian; 3 Department of Chemistry and Applied
Biological Science, South Dakota School of Mines and Technology,
Rapid City SD57701, America)

摘要: 传统的电子应变传感器大多基于金属和半导体材料, 其柔韧性和可穿戴特性较差。随着柔性电子材料的发展, 可穿戴式柔性应变传感器呈现出巨大的市场前景。由于其具有生物相容性好同时兼具可穿戴性、高弹性和可拉伸性等特点逐渐成为研究热点。本文对近些年基于聚二甲基硅氧烷(PDMS)的压阻式和电容式柔性传感器的先进制备技术、性能及应用方面的研究进展进行了综述。最后对可穿戴式柔性传感器所面临的挑战做了简单讨论, 并对其未来的发展方向进行了展望。

关键词: 聚二甲基硅氧烷; 柔性应变传感器; 可穿戴

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000097

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)11-0013-12

Abstract: Traditional electronic strain sensors based on metal and semiconductor materials have poor flexibility and wear-ability, which are not applicable for stretchable sensors. With the development of flexible electronic materials, wearable electronic devices show great market prospects. Flexible strain sensors have many unique advantages, such as good biocompatibility, wearable, stretchability and elasticity, which become a hotspot of research. The research progress is the preparation technology, performance and application of PDMS based piezoresistive and capacitive flexible strain sensors were summarized in this paper. Finally, challenges, important directions and perspectives related to PDMS flexible strain sensors were prospected.

Key words: polydimethylsiloxane (PDMS); flexible strain sensor; wearable

近年来, 随着柔性电子材料和传感技术的快速发展, 可穿戴式柔性传感器发展非常迅速。柔性传感器以信号传导的形式将生理活动信号转换为可视的电信号, 在人体健康监测、生物医学和柔性电子皮肤等方面有着巨大的潜力^[1-2]。与传统的金属和半导体材料传感器相比, 柔性传感器具有良好的柔韧性、可拉伸性及可连续监测等优势。如何有效地将外力刺激转化为电

信号是柔性传感器的关键, 柔性传感器的信号转换机制主要分为压阻、电容和压电三大部分^[3]。柔性传感器主要是由柔性材料与活性材料组成, 其中可作为柔性材料的聚合物有: 聚酯、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氨酯和聚二甲基硅氧烷材料等^[4-9]。活性材料作为柔性传感器的核心部分, 迄今为止已使用碳基材料^[10-16]、金属纳米线^[17-18]、金属纳米颗粒^[19-20]等制备

了不同响应机制的传感器。

在众多柔性材料中,聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有优异的透明性、生物相容性、弹性和拉伸性,容易与活性材料相结合等优点,成为人们的首选^[21]。本文主要对以 PDMS 为柔性材料的柔性应变传感器进行综述,主要介绍了近些年,以 PDMS 为柔性材料制备的压阻式和电容式可穿戴柔性应变传感器,包括信号转换机制、制造工艺和性能,近些年来研究进展和其在脉搏检测、声音识别及运动检测等方面的最新应用。

1 压阻式柔性传感器

压阻式传感器是一种将外部刺激所引起的电阻值变化转换为电信号输出的传感器(如图 1(a)所示^[3])。压阻式传感器具有结构简单、集成和输出数据容易等优点,也是目前研究最为广泛的一种电子应变传感器^[22]。压阻式柔性应变传感器制备过程通常是将活性材料混合到柔性材料中以形成复合材料,连接电极,再用柔性材料进行封装。对于压阻式柔性传感器而言,活性材料和柔性材料是传感器的核心部分。以下分别对活性材料和柔性材料的研究进展和成果进行评述。

1.1 活性材料

在压阻式柔性应变传感器中,活性材料是柔性传感器的核心部分,它与灵敏度、响应时间和应变系数等传感器性能有着密切关系。在压阻式柔性应变传感器中,常用的活性材料主要有碳基材料和金属纳米材料等。在不同的制备条件和制备工艺下,由各种类型活性材料制备的柔性应变传感器通常表现出不同的传感性能。下面将对最常见的几种柔性应变传感器的活性材料进行详细阐述和说明。

1.1.1 碳基材料

碳基材料具有优异力学和电性能,在压阻式柔性应变传感器制造方面有着广泛的应用。常用的碳基材料主要有碳纳米管和石墨烯等。其中,碳纳米管具有结晶度高、导电性好、比表面积大、微孔大小可通过合成工艺加以控制、比表面利用率可达 100% 等特点,是用于柔性电极和电子器件的优异候选者。在碳纳米管的应用上,Wang 等^[10] 将单壁碳纳米管薄膜放置在两层柔性 PDMS 薄膜之间,制备了非常灵敏和稳定的“三明治”结构的柔性传感器。制备的传感器具有低压检测(检测压力低于 0.6Pa)、快速响应(小于 10ms)和高稳定性(67500 循环稳定性)等优点,并且实现了对人体生理活动信号的灵敏检测(如图 1(b)所示)。石

墨烯是由单层碳原子组成的蜂窝状晶格结构,具有很好的光学性能、力学性能、导热性能以及非常高的载流子迁移率。在石墨烯材料的应用上,Jeong 等^[11] 使用石墨烯泡沫活性材料来制造高度可拉伸和高灵敏度的柔性应变传感器,传感器的拉伸形变可达 70%,具有较高的稳定性,其应变系数随着石墨烯的含量改变在 15%~29% 之间变化。

此外,由于碳纳米管材料与 PDMS 柔性材料的复合不够牢固,影响了柔性应变传感器的稳定性。通常采用额外的处理工艺来提高传感器的稳定性,如 Jian 等^[12] 利用石墨烯与 PDMS 柔性材料有着良好的附着效果,提出一种将碳纳米管和石墨烯综合使用的方法。他们首先将定向碳纳米管表面涂覆铜箔,然后通过化学气相沉积法将石墨烯生长到铜箔上,制备了碳纳米管/石墨烯混合膜。而后将该膜作为活性材料涂覆到微结构 PDMS 薄膜上,制备了高性能柔性应变传感器(如图 1(c)所示)。制备传感器的稳定性明显优于用纯石墨烯或碳纳米管制备的传感器。

近些年,基于生物材料的碳基材料由于其具有良好的导电性、环保性和生产成本低等优点受到了广泛的研究关注^[1]。Li 等^[13] 将天然棉线在氮气中热解制备成导电碳丝,使用制备的导电碳丝作为活性材料,再通过 PDMS 柔性材料封装制备柔性应变传感器(如图 1(d)所示)。由于其优异的柔韧性和高拉伸性,线状的柔性应变传感器可以集成到纺织品中,这将赋予服装诸如感测和监测等智能功能。

单纯碳基纳米材料很难在宏观上集成为有序的阵列,为了使柔性应变传感器能够在较大应变情况下保持较好的导电能力,将柔性材料与碳基纳米材料复合是一种有效途径。由于弹性体复合结构优异的导电性能和较高的各向异性^[14~15],使其成为一类较为常用的活性材料。例如, Park 等^[16] 利用碳纳米管和 PDMS 柔性材料制备复合导电弹性薄膜,通过将复合弹性薄膜面对面构建交错的微型圆顶结构来制备柔性应变传感器(如图 2(a)所示),该传感器的感测机制基于两个微型穹顶阵列之间的隧穿电流的变化。Kong 等^[17] 通过简单的工艺,将导电炭黑纳米颗粒和液相的 PDMS 聚合物混合在一起获得纳米复合结构(如图 2(b)所示)。Wu 等^[18] 提出了两种简便的方法来制备三维多孔聚二甲基硅氧烷/碳纳米纤维纳米复合材料。通过使用涂覆有碳纳米纤维的糖颗粒作为模板,把液态的 PDMS 涂覆到模板上固化成形,除去糖颗粒得到了具有稳定的压阻性能和高度的可拉伸性的三维多孔纳米复合材料(如图 2(c)所示)。

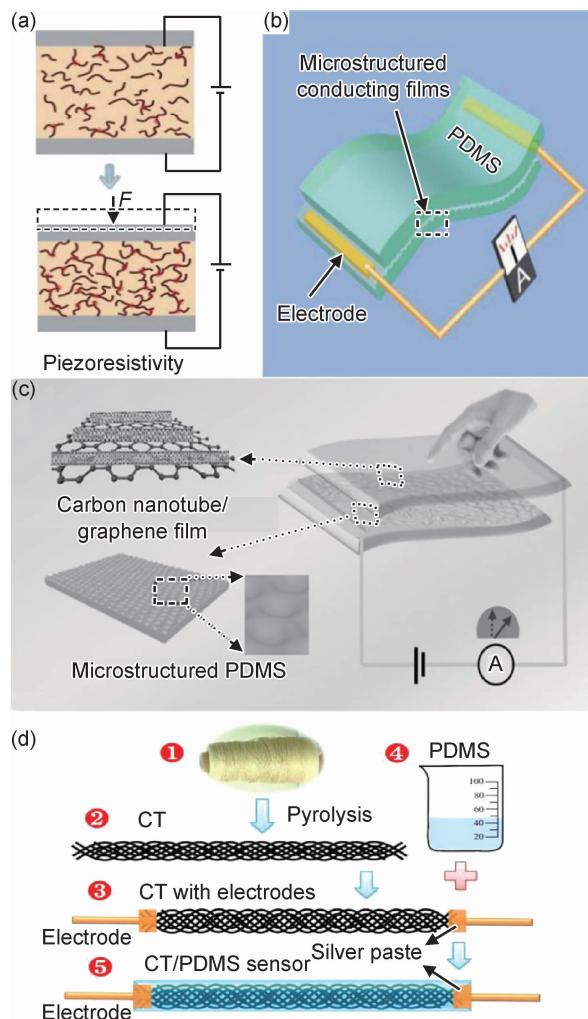


图 1 压阻式柔性传感器的传导机制和器件示意图

- (a)压阻效应传导的示意图^[3];
- (b)由 SWNTs 膜和 PDMS 组成的典型 E-皮肤^[10];
- (c) ACNT/G 应变传感器结构示意图^[12];
- (d)线形应变传感器制造示意图^[13]

Fig. 1 Piezoresistive flexible sensor conduction mechanism and device schematic illustrations (a)schematic illustration of piezoresistivity transduction^[3]; (b)a typical E-skin composed of SWNTs film and PDMS^[10]; (c)schematic illustration showing the structure of the ACNT/G pressure sensor^[12]; (d)schematic illustration of the fabrication of the wire-shaped strain sensor^[13]

1.1.2 金属纳米材料

金属纳米材料主要有导电纳米颗粒和纳米线等。金属纳米线具有机械强度高, 导电性好和比表面积大等优点, 已经被广泛地应用到柔性电子器件中^[19]。金属的纳米粒子不仅具有良好的导电性外, 而且还可以烧结成薄膜或导线。

在金属纳米线的应用上, 银纳米线和金纳米线的使用较多。Amjadi 等^[20]将纳米银线制备成薄膜, 基于夹层结构(即嵌入在两层 PDMS 之间的纳米银线薄膜)制备传感器(如图 3(a)所示), 其制备工艺简单, 成

本低, 同时实现了优异的拉伸性和灵敏度。Gong 等^[21]将表面用金纳米线修饰的棉纸夹在两片 PDMS 之间, 利用这种夹层结构制备了可穿戴的压力传感(如图 3(b)所示)。这种新型传感器具有低能耗, 能检测低至 13Pa 的压力、快速响应和超高稳定性等优点。并且使用这种新型传感器, 可以在较宽的压力范围(可达 50000Pa)内检测动态力, 并能够检测各种复杂的力, 包括压力、弯曲、扭转和声振动。

在金属纳米粒子应用上, Su 等^[22]利用图案化硅模板, 将含有银纳米颗粒的组装液与柔性薄膜构筑“三明治”夹层结构, 在 PDMS 薄膜上形成了规则的微纳米级曲线阵列, 真空蒸镀上金电极, 得到对微小形变有稳定电阻变化的传感器芯片传感器(如图 3(c)所示)。该传感器可以实现任意调整曲折形态和稳定的响应可以作为感测人体面部表情变化, 实现智能面部表情识别。Pang 等^[23]将铂涂覆到高纵横比的聚氨酯基纳米纤维上, 制备纳米级机械联锁的层状应变式传感器(如图 3(d)所示)。通过使用高纵横比纳米纤维, 在外部刺激下, 产生不同纳米级形变引起电阻变化, 进而可以检测压力, 剪切和扭转等应力。

1.2 柔性材料的微结构化

对于压阻式柔性电子应变传感器, 柔性材料不仅影响着传感器的弹性形变性能而且对传感性能有至关重要的影响。在传感器制造过程中为了改善 PDMS 材料和附着组分之间的黏合性, 采用了包括氧等离子体、紫外线暴露和化学官能化在内的各种表面处理技术来改变其疏水表面, 使其更亲水^[24-27]。为了提高传感器的弹性形变性能和传感性能, 将 PDMS 薄膜微结构化是提高传感器性能的重要方法^[28-30]。

1.2.1 传统微结构化

微结构化的 PDMS 薄膜不仅可以提高传感器的弹性形变性能, 而且也使柔性传感器具有比非结构化 PDMS 薄膜更高的灵敏度和更快的响应时间。传统微结构化的制造工艺如图 4(a)所示, 首先通过(旋涂, 光刻和蚀刻等)制备微图案模具, 将 PDMS 主剂和硬化剂的混合物在真空中搅拌并脱气以除去气泡^[31]; 然后, 将混合物旋涂到微结构化的模具上, 固化并从模具中剥离, 得到微结构化的 PDMS 材料。迄今为止, 已经使用微结构化的模具制备了金字塔阵列、微圆点阵列、微槽和互锁微结构的柔性基底(如图 4(b)所示)^[32]。与非结构化膜相比, 具有金字塔结构的 PDMS 膜在压力敏感性方面提高了 30 倍, 微结构 PDMS 膜的恢复时间在毫秒范围内。

1.2.2 利用树叶和丝绸进行微结构化

上述微结构主要通过传统的光刻工艺获得, 其工

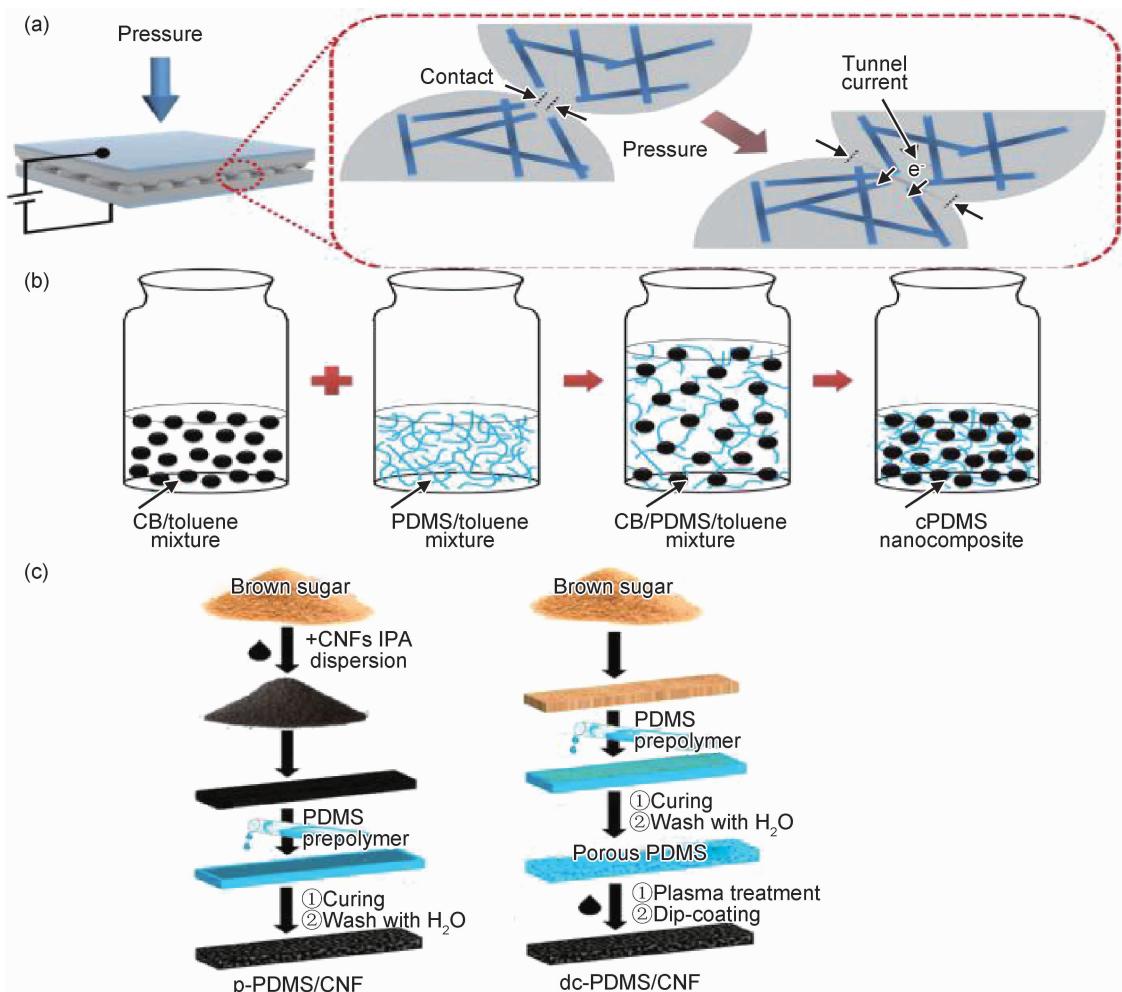


图 2 基于 PDMS 制备导电弹性复合体 (a) 导电弹性复合体的传导原理示意图^[16]; (b) 弹性复合材料合成步骤示意图^[17]; (c) 多孔 PDMS/CNF 纳米复合材料的制备方法的示意图^[18]

Fig. 2 Preparation of conductive composite elastomers based on PDMS (a)schematic showing working principle of conductive composite elastomers^[16]; (b)schematic illustrations of synthesis procedures^[17]; (c)schematic illustrations of preparation methods for porous PDMS/CNF nanocomposites^[18]

艺复杂、成本高且耗时。为了解决这类问题,人们在此方面做了大量研究。Su 等^[33]利用自然微结构的植物叶子作为模板,得到了微结构化的 PDMS 薄膜,但这种方法不能控制微结构的尺寸。在此基础上, Wang 等^[10]利用丝绸作为模板,制造具有均匀微结构图案的 PDMS 薄膜。通过改变织物的水平和垂直线的比例可以很好地控制微结构的尺寸。不同形态的纺织模具提供不同微结构,该方法还可以在 PDMS 材料上产生各向异性微结构,这将有助于检测柔性传感器应变力的方向(如图 4(c)所示)。

2 电容式柔性传感器

电容器是以静电场形式存储能量的无源电子部件,电容器由两个绝缘材料(电介质)隔开的导电板组

成。电介质在应变下的变形会导致电容变化,根据电容的变化可以用来检测应变的变化,其传感原理(如图 5(a)所示^[3])。电容器的电容可以用公式 $C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d$ 表示, ϵ_0 是真空介电常数, ϵ_r 是相对介电常数, A 表示面积, d 是电极之间的距离,这 3 种变量对应力的变化都是非常敏感的,电容式传感器的主要优势在于其对力的敏感性强,可以实现低能耗检测微小的应力,控制方程简单,简化了器件的设计和分析过程^[34-37]。在电容式柔性传感器制备过程中,PDMS 柔性材料具有良好弹性、拉伸性和绝缘性,可以用来制备电介质层和柔性电极的基底材料^[38]。

2.1 柔性电极

电容式柔性传感器中柔性电极是传感器中核心组成部分,因为传统电极无法满足柔性需求,许多科研团队通过使用碳纳米管和纳米银线等活性材料与 PDMS

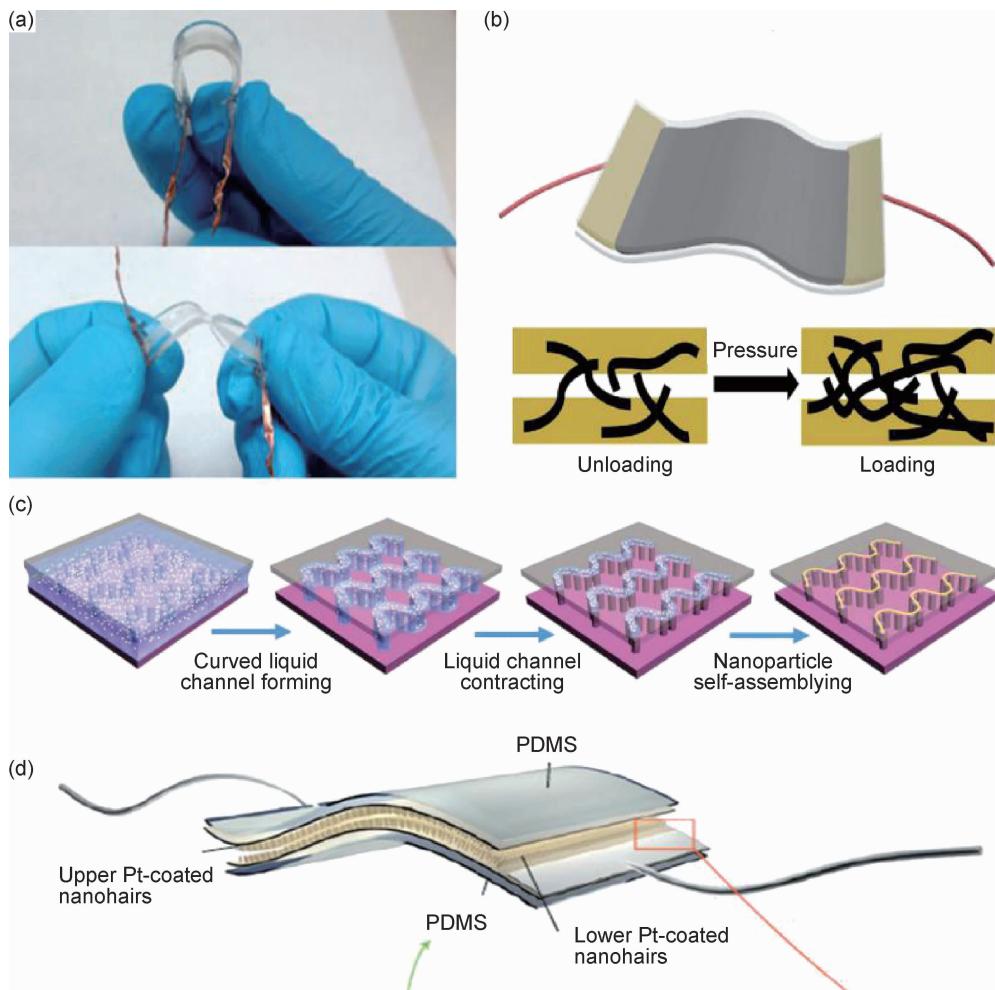


图 3 基于金属纳米材料的柔性传感器 (a)PDMS/AgNW/PDMS 纳米复合应变传感器的制造过程^[20]; (b)基于 AuNW 改性纸张的压力传感器^[21]; (c)由柱状图案模板引起的纳米粒子自组装过程的示意图^[22]; (d)夹在薄 PDMS 支架之间的柔性传感器层的组装和操作的示意图^[23]

Fig. 3 Schematic illustrations of flexible sensors based on metal nanomaterials (a)fabrication process of the PDMS/AgNW/PDMS nanocomposite strain sensor^[20]; (b)pressure sensor based on the AuNWs modified paper^[21]; (c)schematic illustration of the nanoparticle self-assembly process induced by pillar-patterned template^[22]; (d)schematic illustration of the assembly and operation of a flexible sensor layer sandwiched between thin PDMS supports^[23]

材料复合作为电极,开发了透明和可拉伸的电容式传感器。Yao 等^[39]将高导电性银纳米线与 PDMS 柔性材料复合来制备柔性电极,制备的传感器具有出色的拉伸性能、高灵敏度和快速响应等优点(如图 5(b)所示)。Cai 等^[40]将碳纳米管制备成薄膜形态转移到 PDMS 表面上作为柔性电极,所组装的电容式柔性传感器,可以测量高达 300% 的应变,具有高光学透明度和良好的稳定性等优点(如图 5(c)所示)。

为了改进电容式柔性传感器的性能,人们提出将柔性电极微结构化。电极的微结构化实际上是在电极与电介质层之间形成空气空隙,由于柔性电极的微纳结构化使其表面呈现出粗糙的分布状态。当外界施加压力时,空气间隙快速减少使得电介质层的相对介电常数快速变化,使得传感器的灵敏度提升。Quan 等^[41]利

用毛面玻璃制备微结构化的 PDMS,将纳米银线喷涂到微结构化的 PDMS 薄膜上制备微结构化的柔性电极,明显提升了传感器的灵敏度和响应时间。

2.2 电介质层

电介质层在电容式柔性传感器中不仅要绝缘,而且还需要高度的弹性。电容式传感器的灵敏度与弹性电介质层息息相关,使用高柔韧性和黏弹性的电介质可以提高传感器件的性能。PDMS 具有非常好的机械行为和均匀的各向同性,是电介质层的理想材料^[42-43]。PDMS 在传统“三明治”型电容器和柔性电子场效应晶体管中作为电介质有着广泛的应用。最近, Lee 等^[44]利用银纳米粒子涂覆到弹性橡胶上成功制备了新型导电纤维,而后在导电纤维表面涂覆聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为电介质层,并且将两个PDMS涂覆的纤

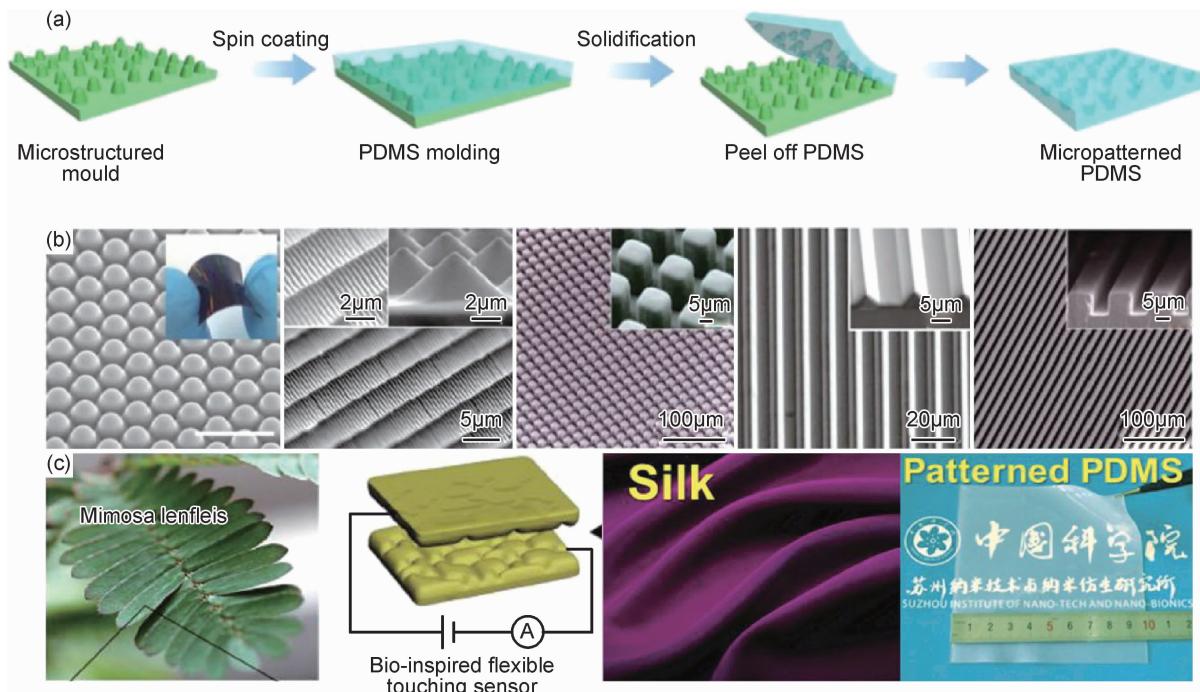


图 4 制备微结构化的 PDMS 薄膜 (a)微图案化 PDMS 膜的制造工艺示意图^[31];(b)具有半球,金字塔,微米棒,微米,立方体特征和金字塔特征结构的图案化 PDMS 膜的 SEM 图像^[32]; (c)利用含羞草叶片和丝绸表面制备的微图案 PDMS 薄膜^[10,33]

Fig. 4 Fabrication of micro-patterned PDMS films (a)schematic illustration of fabrication process for micro-patterned PDMS films^[31];

(b)SEM images of patterned PDMS films with the structure of hemispheres,pyramids,microrods,microlines,cubic features, and pyramid features^[32]; (c)digital photographs of mimosa leaves molded and silk molded micro-patterned PDMS film^[10,33]

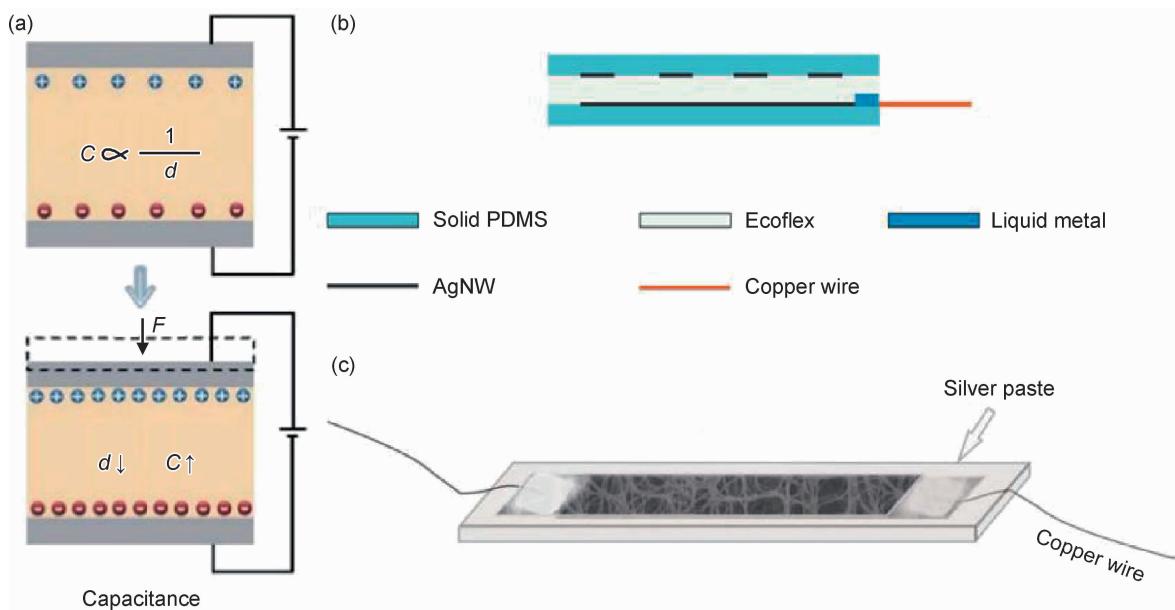


图 5 电容式柔性传感器的传导机制和器件示意图 (a)电容传导示意图^[3]; (b)电容式传感器的横截面图^[39];
(c)基于碳纳米管透明电容式传感器的示意图^[40]

Fig. 5 Capacitive flexible sensor conduction mechanism and device schematic illustrations (a)schematic illustration of capacitance transduction^[3]; (b)cross-sectional view of capacitive sensors^[39]; (c)schematic illustration of CNT-based transparent capacitive sensors^[40]

维彼此垂直堆叠,成功地制造了电容型柔性应变传感器(如图 6)。制备的传感器具有高的灵敏度和优异的

耐久性,为可穿戴电子产品的发展提供新的机遇。
为了提高传感器的性能,在PDMS介电层中制造

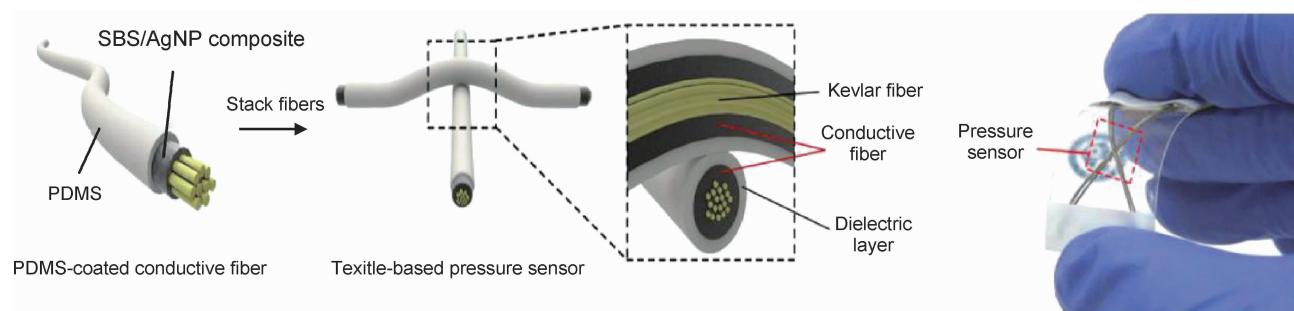


图 6 制作压力传感器的示意图,以及使用导电纤维在 PET 衬底上制造的压力传感器的照片^[44]

Fig. 6 Schematic illustration of fabrication of the pressure sensor and photograph showing the fabricated pressure sensor on a PET substrate using conductive fibers^[44]

空气气隙是常用方法。材料中的气隙能够增加电介质的可压缩性,由于空气介电常数比较低,可以降低电容值而使得传感器具有较低的信噪比和较高的灵敏度。形成气隙的方法主要有微结构化和多孔化,下面将从这两个方面进行阐述。

2.2.1 电介质层微结构化

在电容式传感器中,电介质层微结构化在有机场效应晶体管中有着广泛的应用。典型的有机场效应晶体管结构包括基底、半导体层、栅极电介质层、源极、漏极和栅极,其中介电层放置在半导体层和栅极之间。由于有机场效应晶体管独特的信号放大功能,电容微小的变化会产生明显的电流信号输出,从而以高灵敏度和低功耗有效检测施加的压力。Mannsfeld 等^[31]在硅片

上集成了一种新型高压敏感的有机晶体管,其具有微结构的可压缩栅电介质相比于无结构或其他微结构的膜,具有锥状结构的 PDMS 层电容式传感器极大地提高了对力的敏感性(如图 7(a)所示)。Schwartz 等^[45]在薄膜聚合物晶体管中集成一个微结构化的 PDMS 电介质,微结构化的 PDMS 电介质和高迁移率半导体的结合,从而得到高灵敏度的晶体管器件(如图 7(b)所示)。通过对微结构化的几何分布进行研究,可以在低压和高压状态下调整器件灵敏度,从而为不同灵敏度要求的不同应用量身定制压力传感器。除了金字塔形微结构之外,已经使用各种其他形式的微图案介质层来增强电容式传感器的性能,包括柱、圆顶和皱纹等图案。

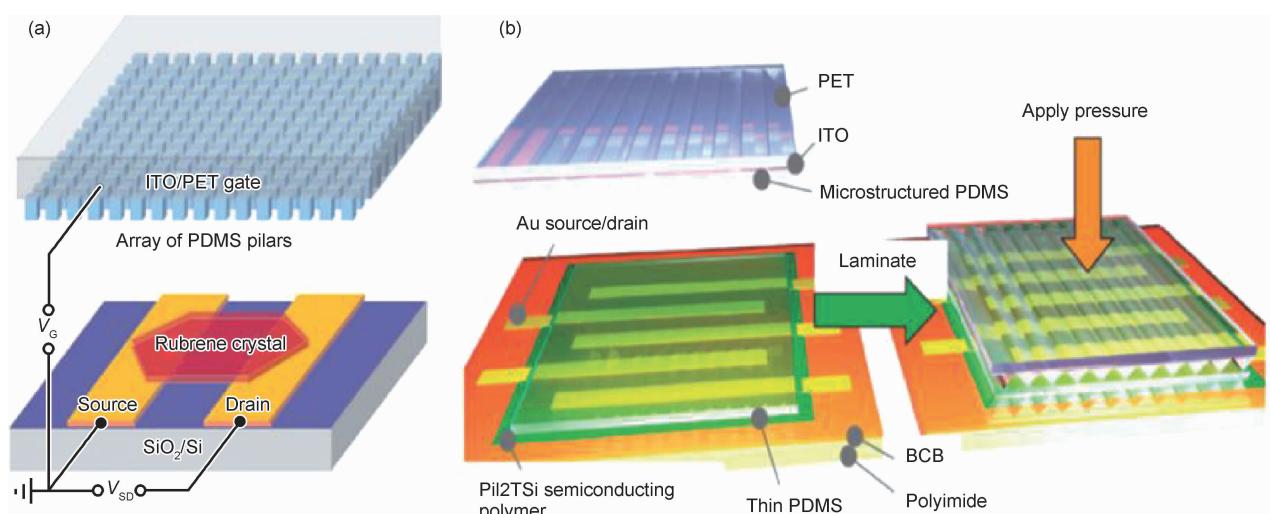


图 7 微结构化 PDMS 作为电介质层在传感器制备中的应用 (a) 具有微结构 PDMS 电介质层的压敏有机单晶晶体管^[31];

(b) 压敏晶体管制造步骤的示意图^[45]

Fig. 7 Schematic illustration of sensor preparation using microstructured PDMS as dielectric (a)pressure-sensitive OFET with microstructured PDMS dielectric layer^[31]; (b)schematic of the final fabrication step of pressure sensitive transistor^[45]

2.2.2 电介质层的多孔化

电介质层的多孔化是增加电介质层中空气气隙的常用

方法,Kang 等^[46]使用多层 PS 微珠成功地制备了具有不同孔径的海绵结构 PDMS 电介质层(如图 8(a)所

示),由于存在着多孔空气气隙,传感器可以检测极小的应变,这种基于多孔结构的高灵敏度压力传感器为可穿戴式健康监测设备的创新开创了新机遇。Park 等^[47]在多孔 PDMS 薄膜和单壁碳纳米管(SWCNT)薄膜之间构建气隙,多孔结构和空气气隙的结合明显

提高了传感器的灵敏度和测试范围。该装置可以实现从几个帕斯卡到几十千帕斯卡的压力传感(如图 8(b)所示)。此外,该电容式传感器还实现了能量采集功能以及其传感功能。能够感知、区分和收集各种触觉信息,如常压、侧向应变、弯曲和声振动等。

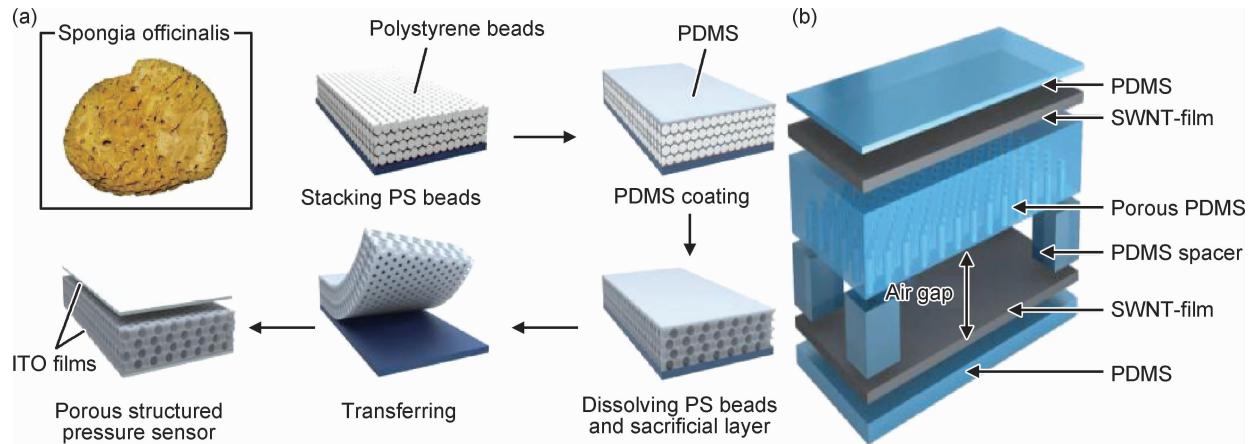


图 8 多孔化 PDMS 作为电介质在传感器制备中的应用 (a)多孔结构化电容式压力传感器的制造步骤的示意图^[46];
(b)能量收集电子皮肤示意图和每层说明^[47]

Fig. 8 Schematic illustration of sensor preparation using porous PDMS as dielectric (a)photograph of a spongia officinalis and schematic illustration of the fabrication steps of a porous structured capacitive pressure sensor^[46];(b)schematic illustration of EHES in a layer by layer format with description of each layer^[47]

3 可穿戴柔性应变传感器的应用前景

可穿戴柔性应变传感器它们具有独特的特性,如超薄、轻量、高弹性和拉伸性。这些可穿戴柔性应变传感器可为人类活动监测和个人保健提供了新的机会。近年来,人们已经在基于 PDMS 柔性材料制备可穿戴传感器方面取得了显著进步,且开发了它们在脉搏检测、运动监测和表情识别的应用,使其在很多方面都呈现出广阔的应用前景。

3.1 脉搏检测

脉搏和心跳的检测和监控是评估人体健康的重要手段之一,因此开发高灵敏度的可穿戴式电子传感器检测并记录脉搏和心跳变化至关重要。人体皮肤具有很多非平整的表面和精细结构,使得完全贴附非常困难,这是实施脉搏检测的难点。最近 Pang 等^[48]制备了一种基于微毛结构的柔性压力传感器,这种 PDMS 的微毛结构表面层具有良好的生物兼容性并且在人体皮肤表面完美附着(如图 9(a)所示)。此外这种传感

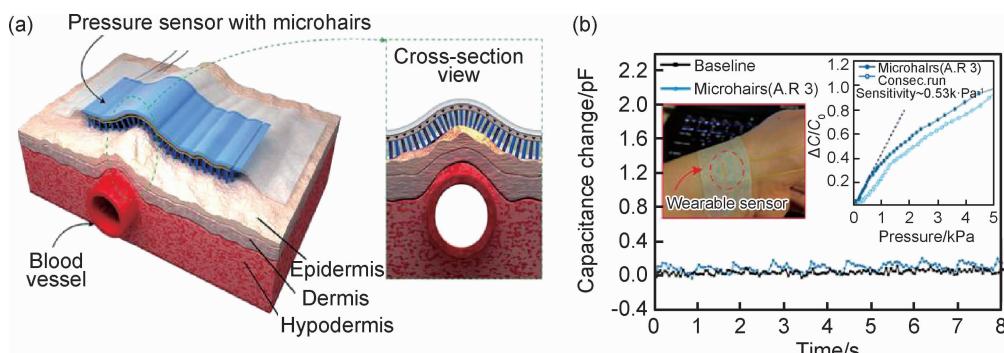


图 9 柔性传感器在脉搏监测上的应用^[48] (a)用微型毛发传感器检测人的脖子上的脉搏的示意图;
(b)测量桡动脉的脉搏波

Fig. 9 Applications of flexible sensors on pulse detection^[48] (a)schematic illustration to detect pulse on a human's neck with our microhair sensor; (b)measure pulse waves of the radial artery

器对通过增加传感器与人体皮肤的有效接触面积,甚至连微弱的深层颈内静脉搏动也可以获取到(如图 9(b)所示)。

3.2 运动监测

当前,对人体活动进行实时监测越来越受到人们的关注。监测人体运动可以分为两种:一种是监测大范围运动,例如手、胳膊和腿的弯曲运动;另一种是监测像呼吸、说话时肌肉细微运动。无论哪一种监测类型都需要柔性应变传感器具有良好的拉伸性能和高灵敏度,而传统的应变传感器不具备上述性能。所以,具备好的拉伸性和高灵敏度的柔性可穿戴应变传感器在运动监测领域至关重要。

在监测细微运动方面,Wang 等^[10]利用 SWNTs/PDMS 制备的柔性传感器附着在人的颈部上,以监测人

体在言语中肌肉运动产生的不同应变(如图 10(a),(b)所示)。图 10(b)中,当演讲者讲不同的单词和短语,如“Hello”,“Nanotechnology”,“Inspire a generation”和“One world one dream”传感器有着不同的响应。

在监测人体大范围运动方面,Yamada 等^[49]制备了定向排列的单壁碳纳米管薄膜。当拉伸时,碳纳米管破裂成岛-桥间隙结构,形变可达到 280%,具有非常高的可拉伸性。将这种传感器组装在长袜、绷带和手套上,可以监测不同类型的动作,比如移动、打字和呼吸等(如图 10(c),(d)所示)。Yao 等^[39]制备的可伸缩的应变传感器被安装在膝关节上,监测不同的膝关节运动模式,例如步行、跑步、蹲下和跳跃。该柔性应变传感器在可持续的健康监测和人性化康复等方面有着巨大应用的潜力(如图 10(e),(f)所示)。

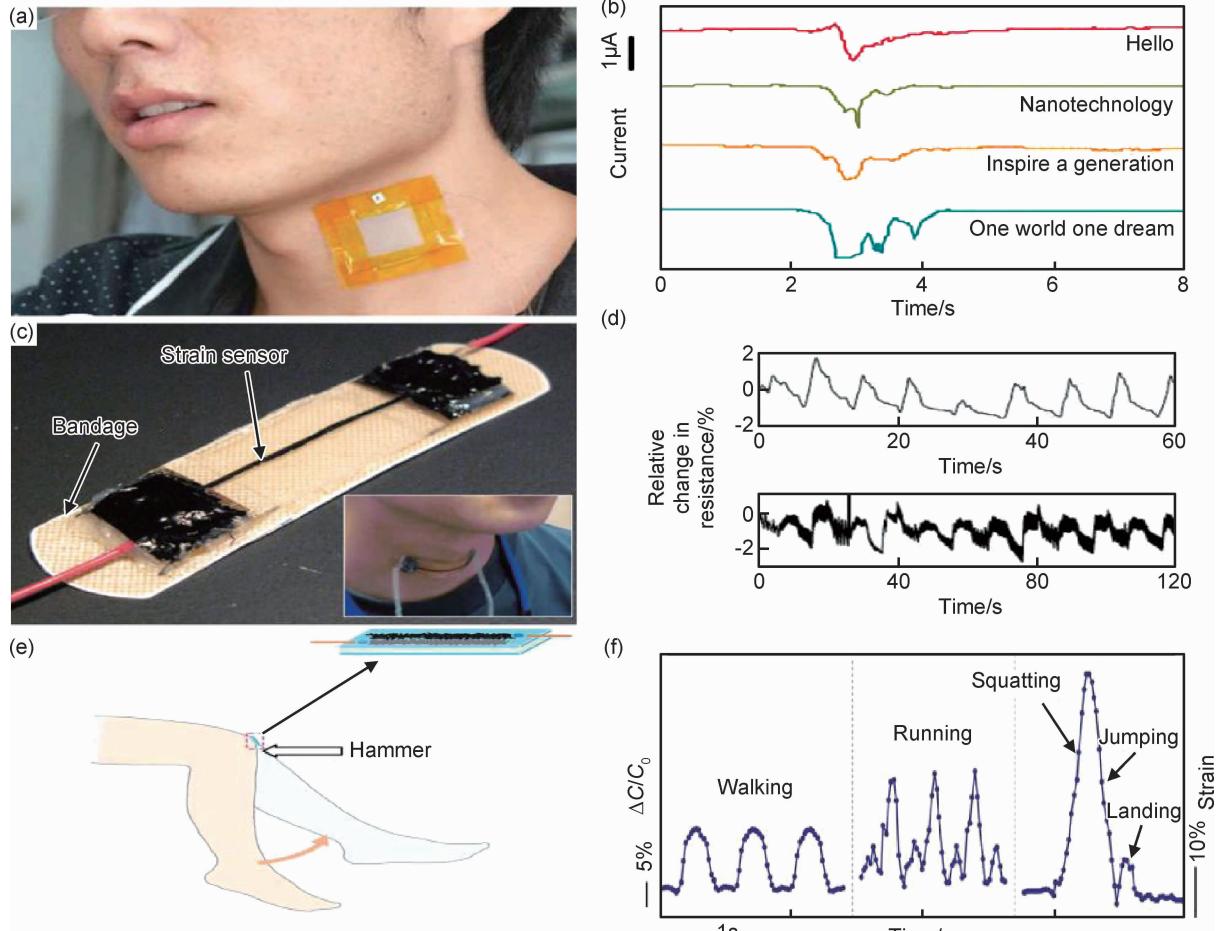


图 10 柔性可穿戴传感器在运动监测上的应用 (a)直接贴附在测试者脖子上的电子皮肤,用于监测讲话过程中的肌肉运动^[10]; (b)在测试者语音期间监测肌肉运动时,用 H-PDMS 构建的 E-皮肤的实时 I-V 曲线^[10]; (c)固定在绷带上的应变传感器^[49]; (d)阻力相对于呼吸时间的变化,发声(语音)^[49]; (e)髌骨反射实验的示意图^[39]; (f)各种人体运动的相对电容变化和应变随时间的变化:步行、跑步、蹲下和跳跃^[39]

Fig. 10 Application of flexible sensor in motion monitoring (a)photograph showing E-skin directly attached to a tester's neck for monitoring the muscle movement during speech^[10]; (b)real-time I-V curves of the E-skin constructed with H-PDMS when monitoring muscle movement during the tester's speech^[10]; (c)a strain sensor fixed to a bandage^[49]; (d)relative changes in resistance versus time for breathing,phonation (speech)^[49]; (e)schematic of the patellar reflex experiment^[39]; (f)relative capacitance change and strain versus time for various human motions: walking, running and jumping from squatting^[39]

3.3 表情识别

表情传递信息是人们的交流过程中重要传递方式,随着人机交互与人工智能技术的快速发展,人脸识别已成为人们研究的热点。Roh 等^[50]使用聚 3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐与聚氨酯制备的导电弹性体,然后依次将导电弹性体、单壁碳纳米管、导电弹性体堆叠成三明治结构制备新型透明的、可拉伸的和高灵敏度的应变传感器。将传感器贴附于脸部皮

肤表面,可以检测面部表情,例如当人们微笑和哭泣时传感器有着不同的响应曲线(如图 11(a)~(d))。Su 等^[22]通过制备的稳定电阻变化的柔性传感器,在人体面部选择了 6 个位置,将传感器贴附于被监测者的体表皮肤,进行数据采集与分析,实时监测人脸表情的细微变化,用于识别微笑、大笑、惊讶、悲伤、恐惧、沮丧、生气和放松八种主要的面部表情(如图 11(e), (f)所示)。

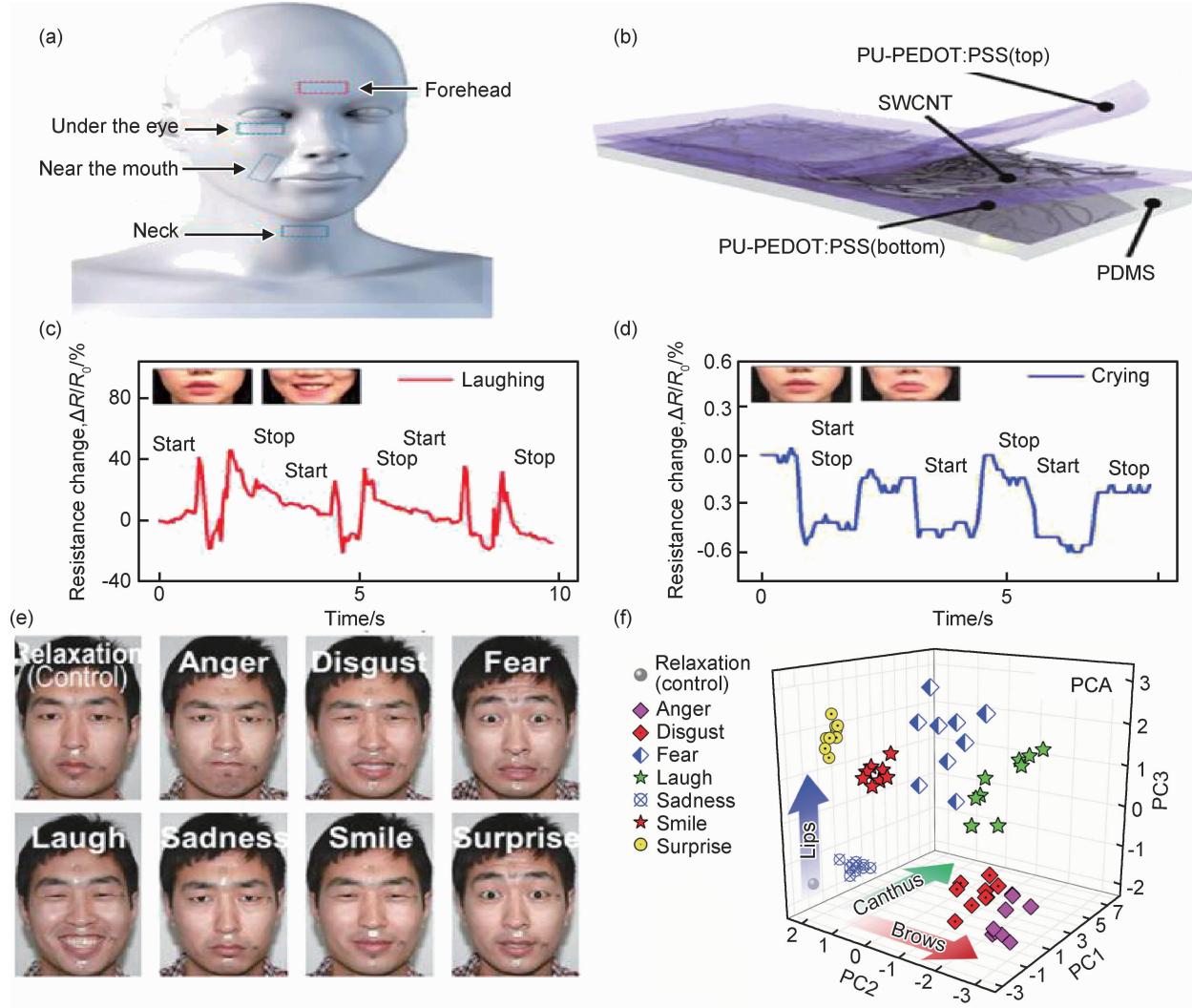


图 11 柔性传感器在表情识别上的应用 (a)连接到前额、嘴巴附近、眼睛下方和颈部的可拉伸的透明超敏感应变传感器的示意图,以感测在表达情绪和日常活动期间由肌肉运动诱发的皮肤应变^[50]; (b)由 PDMS 基底上的 PU-PEDOT:PSS/SWCNT/PU-PEDOT:PSS 的三层堆叠纳米复合结构构成的应变传感器的横截面的示意图^[50]; (c)当受试者笑时,附着在嘴部附近的皮肤的传感器的时间相关的 $\Delta R/R_0$ 响应^[50]; (d)受试者哭泣时附着于嘴部附近皮肤的传感器的时间相关的 $\Delta R/R_0$ 响应^[50]; (e)将纳米阵列芯片置于面部皮肤的六个选择位置,包括特征肌肉组^[22]; (f)PCA 分析物 8 种不同面部表情的结果以 3D 形式陈述^[22]

Fig. 11 Application of flexible sensor in expression recognition (a)schematic illustration of stretchable transparent ultrasensitive strain sensors attached to the forehead, near the mouth, under the eye, and on the neck to sense skin strains induced by muscle movements during expression of emotions and daily activities^[50]; (b)schematic illustration of the cross-section of the strain sensor consisting of the three-layer stacked nanohybrid structure of PU-PEDOT:PSS/SWCNT/PU-PEDOT:PSS on a PDMS substrate^[50]; (c)time-dependent $\Delta R/R_0$ responses of the sensor attached to skin near the mouth when the subject laughing^[50]; (d)time-dependent $\Delta R/R_0$ responses of the sensor attached to skin near the mouth when the subject was crying^[50]; (e)nanocurves array chips were attached at six selective positions on facial skin, which included the characteristic muscle groups^[22]; (f) 3D representation of PCA result shows a clear clustering of the eight different facial expressions as analytes^[22]

4 结束语

近些年,柔性可穿戴应变传感器取得了迅速的发展,可穿戴电子设备展现出巨大的市场前景。PDMS 因其优异生物相容性和高拉伸性等优点,在柔性可穿戴应变传感器制备和应用中有着巨大的潜力。本文综述了近年来基于 PDMS 柔性材料在可穿戴柔性应变传感器方面的最新研究进展和在人体健康监测等方面的最新应用。

柔性可穿戴应变传感器在大力发展的同时,也面临着许多棘手的问题还需要研究,例如开发新型传感原理、实现多功能集成、提升制备工艺、材料合成与器件整合等技术上的突破等。此外,在柔性可穿戴式传感器系统中配置能量收集和能量储存装置将是非常必要的。在未来,我们需要开发具有低能耗、自发电和存储装置的可穿戴柔性应变传感器系统,发展无线技术将柔性可穿戴应变传感器的数据存储,数据传输和云端系统等其他组件集成在一起,开发一个完整的平台,用于监测人类活动和个人医疗保健。相信随着纳米材料和纳米技术的发展,柔性可穿戴传感器会获得更多的发展途径,预示着柔性可穿戴电子传感设备会有更广泛的应用。

参考文献

- [1] AMJADI M, KYUNG K, PARK I, et al. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(11):1678-1698.
- [2] TRUNG T Q, LEE N. Flexible and stretchable physical sensor integrated platforms for wearable human-activity monitoring and personal healthcare[J]. Advanced Materials, 2016, 28(22):4338-4372.
- [3] ZANG Y, ZHANG F, DI C A, et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications[J]. Materials Horizons, 2015, 2(2):25-59.
- [4] KURIBARA K, WANG H, UCHIYAMA N, et al. Organic transistors with high thermal stability for medical applications[J]. Nature Communications, 2012, 3(2):723.
- [5] YOKOTA R, YAMAMOTO S, YANO S, et al. Molecular design of heat resistant polyimides having excellent processability and high glass transition temperature[J]. High Performance Polymers, 2001, 13(2):61-72.
- [6] KALTENBRUNNER M, SEKITANI T, REEDER J, et al. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics[J]. Nature, 2013, 499(7459):458-463.
- [7] LI C H, WANG C, KEPLINGER C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer[J]. Nature Chemistry, 2016, 8(6):618-624.
- [8] JEONG S H, ZHANG S, HJORT K, et al. Stretchable electron-ic devices: PDMS-based elastomer tuned soft, stretchable, and sticky for epidermal electronics[J]. Advanced Materials, 2016, 28(28):5730-5736.
- [9] WAGNER S, BAUER S. Materials for stretchable electronics [J]. Mrs Bulletin, 2012, 37(37):207-217.
- [10] WANG X, GU Y, XIONG Z, et al. Silk-molded flexible, ultra-sensitive, and highly stable electronic skin for monitoring human physiological signals[J]. Advanced Materials, 2014, 26(9):1336-1342.
- [11] JEONG Y R, PARK H, JIN S W, et al. Highly stretchable and sensitive strain sensors using fragmentized graphene foam[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(27):4228-4236.
- [12] JIAN M, XIA K, WANG Q, et al. Flexible and highly sensitive pressure sensors based on bionic hierarchical structures[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27:1606066.
- [13] LI Y Q, HUANG P, ZHU W B, et al. Flexible wire-shaped strain sensor from cotton thread for human health and motion detection[J]. Scientific Reports, 2017, 7:45013.
- [14] YAO H B, GE J, WANG C F, et al. A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design[J]. Advanced Materials, 2013, 25(46):6692-6698.
- [15] LIAO X, LIAO Q, YAN X, et al. Flexible and highly sensitive strain sensors fabricated by pencil drawn for wearable monitor [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(16):2395-2401.
- [16] PARK J, LEE Y, HONG J, et al. Giant tunneling piezoresistance of composite elastomers with interlocked microdome arrays for ultrasensitive and multimodal electronic skins [J]. ACS Nano, 2014, 8(5):4689-4697.
- [17] KONG J H, JANG N S, KIM S H, et al. Simple and rapid micropatterning of conductive carbon composites and its application to elastic strain sensors[J]. Carbon, 2014, 77(10):199-207.
- [18] WU S, ZHANG J, LADANI R B, et al. Novel electrically-conductive porous pdms/carbon nanofibre composites for deformable strain-sensors and conductors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(16):14207-14215.
- [19] JIANG J, BAO B, LI M, et al. Fabrication of transparent multilayer circuits by inkjet printing[J]. Advanced Materials, 2016, 28(7):1420-1426.
- [20] AMJADI M, PICHITPAJONGKIT A, LEE S, et al. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite[J]. ACS Nano, 2014, 8(5):5154-5163.
- [21] GONG S, SCHWALB W, WANG Y, et al. A wearable and highly sensitive pressure sensor with ultrathin gold nanowires [J]. Nature Communications, 2014, 5(2):3132.
- [22] SU M, LI F, CHEN S, et al. Nanoparticle based curve arrays for multirecognition flexible electronics[J]. Advanced Materials, 2016, 28(7):1369-1374.
- [23] PANG C, LEE G Y, KIM T I, et al. A flexible and highly sensitive strain-gauge sensor using reversible interlocking of nanofibres[J]. Nature Materials, 2012, 11(9):795-801.
- [24] BODAS D, KHANMALEK C. Hydrophilization and hydrophobic recovery of pdms by oxygen plasma and chemical treatment-

- An SEM investigation[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2007, 123(1):368-373.
- [25] CHOONG C L, SHIM M B, LEE B S, et al. Highly stretchable resistive pressure sensors using a conductive elastomeric composite on a micropyramid array[J]. Advanced Materials, 2014, 26(21):3451-3458.
- [26] CAI L, LI J, LUAN P, et al. Highly transparent and conductive stretchable conductors based on hierarchical reticulate single-walled carbon nanotube architecture[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 22(24):5238-5244.
- [27] LEE B Y, KIM J, KIM H, et al. Low-cost flexible pressure sensor based on dielectric elastomer film with micro-pores[J]. Sensors & Actuators A: Physical, 2016, 240:103-109.
- [28] TEE B CK, ALEX C, DUNN R R, et al. Tunable flexible pressure sensors using microstructured elastomer geometries for intuitive electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 24(34):5427-5434.
- [29] VIRY L, LEVI A, TOTARO M, et al. Flexible three-axial force sensor for soft and highly sensitive artificial touch[J]. Advanced Materials, 2014, 26(17):2659-2664.
- [30] ZHU B, NIU Z, WANG H, et al. Microstructured graphene arrays for highly sensitive flexible tactile sensors[J]. Small, 2014, 10(18):3625-3631.
- [31] MANNSFELD S C B, TEE C K, STOLTENBERG R M, et al. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers[J]. Nature Materials, 2010, 9(10):859-864.
- [32] FAN F R, LIN L, ZHU G, et al. Transparent triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors based on micropatterned plastic films[J]. Nano Letters, 2012, 12(6):3109-3014.
- [33] SU B, GONG S, MA Z, et al. Mimosa-inspired design of a flexible pressure sensor with touch sensitivity[J]. Small, 2015, 11(16):1886-1891.
- [34] YANG Y, ZHANG H, LIN Z H, et al. Human skin based triboelectric nanogenerators for harvesting biomechanical energy and as self-powered active tactile sensor system[J]. ACS Nano, 2013, 7(10):9213-9222.
- [35] LIPOMI D J, VOSGUERITCHIAN M, TEE B C, et al. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(12):788-792.
- [36] WANG X, LI T, ADAMS J, et al. Transparent stretchable carbon-nanotube-inlaid conductors enabled by standard replication technology for capacitive pressure strain and touch sensors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(11):3580-3586.
- [37] KWON D, LEE T I, SHIM J, et al. Highly sensitive, flexible and wearable pressure sensor based on a giant piezocapacitive effect of three-dimensional microporous elastomeric dielectric layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(26):16922-16931.
- [38] HAMMOCK M L, CHORTOS A, TEE B C, 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.
- [39] YAO S, ZHU Y. Wearable multifunctional sensors using printed stretchable conductors made of silvernanowires [J]. Nanoscale, 2014, 6(4):2345-2352.
- [40] CAI L, SONG L, LUAN P, et al. Super-stretchable transparent carbon nanotube-based capacitive strain sensors for human motion detection[J]. Scientific Reports, 2013, 3(6157):3048.
- [41] QUAN Y, WEI X, XIAO L, et al. Highly sensitive and stable flexible pressure sensors with micro-structured electrodes[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 699:824-831.
- [42] ZHENG Y, LI Y, LI Z, et al. The effect of filler dimensionality on the electromechanical performance of polydimethylsiloxane based conductive nanocomposites for flexible strain sensors[J]. Composites Science & Technology, 2017, 139:64-73.
- [43] LIN T Y, HA D, VRIES W N D, et al. Ultra-thin tag fabrication and sensing technique using third harmonic for implantable wireless sensors[C] // Microwave Symposium. USA: IEEE, 2011:1-4.
- [44] LEE J, KWON H, SEO J, et al. Conductive fiber-based ultra-sensitive textile pressure sensor for wearable electronics[J]. Advanced Materials, 2015, 27(15):2433-2439.
- [45] SCHWARTZ G, TEE B C, MEI J, et al. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring[J]. Nature Communications, 2013, 4(5):1859.
- [46] KANG S, LEE J, LEE S, et al. Highly sensitive pressure sensor based on bioinspired porous structure for real-time tactile sensing[J]. Advanced Electronic Materials, 2016, 2(12):1600356.
- [47] PARK S, KIM H, VOSGUERITCHIAN M, et al. Stretchable energy-harvesting tactile electronic skin capable of differentiating multiple mechanical stimuli modes [J]. Advanced Materials, 2014, 26(43):7324-7332.
- [48] PANG C, KOO J H, NGUYEN A, et al. Highly skin-conformal microhairy sensor for pulse signal amplification[J]. Advanced Materials, 2015, 27(4):634-640.
- [49] YAMADA T, HAYAMIZU Y, YAMAMOTO Y, et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(5):296-301.
- [50] ROH E, HWANG B U, KIM D, et al. Stretchable, transparent, ultra-sensitive and patchable strain sensor for human-machine interfaces comprising a nanohybrid of carbon nanotubes and conductive elastomers[J]. ACS Nano, 2015, 9(6):6252-6261.

基金项目:国家自然科学基金(51103101,51573136);天津市自然科学基金(12JCYBJC17800,16JCTPJC45100);天津市科技计划项目(15PTSYJC00230,15PTSYJC00240,15PTSYJC00250)

收稿日期:2018-01-24; **修订日期:**2018-09-07

通讯作者:金欣(1972—),女,副教授,主要从事新型功能纤维材料的研究,联系地址:天津市西青区宾水西道399号天津工业大学材料科学与工程学院(300387),E-mail:jinxin29@126.com