

溶液法制备柔性压阻式传感器的研究进展

王雨柔 王国琪 李想 尹君* 朱剑*

(南开大学 材料科学与工程学院 天津 300350)

摘要 柔性压阻式传感器具有结构简单、易于制备、检测范围广等优势,在可穿戴电子器件领域中扮演着非常重要的角色。在制备柔性压阻式传感器的众多方法中,溶液法由于操作简单、反应条件温和、材料的适用性广泛、易于规模化制备等优势,成为极具发展前景的制备工艺。在此基础上,如何进一步提高柔性压阻式传感器的力学与电学性能也成为研究者们更加关注的话题。另外,制备图案化、微型化、规模化的传感器阵列作为柔性压阻式传感器的应用范围拓展了新的道路。本综述首先介绍了柔性压阻式传感器的工作原理与性能指标,同时讨论了其性能指标对传感器在实际应用中的影响。随后,简单介绍了其构成材料,并通过梳理近年来溶液法制备柔性传感器的研究成果,选取了几种典型的溶液法制备方法进行重点介绍,指出其具备的优势及目前存在的问题。最后,对溶液法制备柔性传感器的发展方向进行总结与展望。

关键词 可穿戴电子器件;压阻式传感器;柔性传感器;性能指标;溶液法

Research Progress of Flexible Piezoresistive Sensors Prepared by Solution-Based Processing

Wang, Yurou Wang, Guoqi Li, Xiang Yin, Jun* Zhu, Jian*

(School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract Flexible piezoresistive sensors have received great attention due to their simple structure, easy preparation, and wide range of detection, and played an indispensable role in the field of wearable electronics. Solution-based processing has emerged as one of the promising techniques for sensors with advantages of simple operation, mild reaction conditions, wide-material choices, and large-scale fabrication. Furthermore, the mechanical and electrical performances of these sensors have been continuously optimized by a range of approaches. In addition, it allows the patterning of large-area sensor arrays, which expand their practical applications. In this review, an overview of the working mechanism and performance metrics of piezoresistive sensors is provided with detailed explanations of their influences on real applications. Then, the materials used for sensors preparation are introduced. Subsequently, the recent research progress of flexible piezoresistive sensors fabricated by solution-based processing is summarized. Several important solution-based methods are compared to illustrate their advantages and challenges. This review is concluded with a prospect of future development in the field of flexible solution-processed sensors.

Keywords wearable electronics; piezoresistive sensor; flexible sensor; performance metrics; solution processing

1 引言

可穿戴柔性传感器作为物联网世界中的“神经末梢”,能够帮助人们更加方便地感知世界、享受生活,受到研究者的广泛关注^[1-3]。传统的刚性传感器件由于其笨重的外形设计、复杂的线路连接以及生物相容性差等缺点,存在一定的应用局限性。与之相反,具有一定弯曲及拉伸性能的穿戴式电子传感器件,在电子皮肤、健康监测、人机交互、可植入式诊断等方面展现出巨大的优势^[4-8]。同时,移动数字网络技术及大数据分析等领

域的蓬勃发展,有助于人们更高效地对传感系统获得的数据进行采集、统计和分析。因此,在未来人们可以随时随地用手机或其他设备查看自己的健康状况,医生也可以实现对患者的远程健康监测,这无疑将大大提高人们的生活质量^[9-11]。

在医疗健康领域,随着智慧医疗理念的兴起,柔性传感器因具有高稳定性、快速的响应时间、以及灵敏的感知外界微弱变化并将其转化为电信号的能力,被广泛应用于医疗和运动健康监测设备中,对人体产生的血压脉搏或运动状态等信号进行检测。随着科技的不断发

* E-mail: yinjun@nankai.edu.cn; zj@nankai.edu.cn

Received August 31, 2021; published December 28, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51873088, 12004195), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Nos. 18JCZDJC38400, 20JCQNJC01820), “111” Project of China’s Higher Education (No. B18030), and Fundamental Research Funds for the Central Universities from Nankai University (Nos. 63201061, 63211044).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51873088, 12004195)、天津市自然科学基金(Nos. 18JCZDJC38400, 20JCQNJC01820)、中国高等教育“111”项目(No. B18030)和南开大学中央高校基本科研业务费专项资金(Nos. 63201061, 63211044)资助。

展,人们对柔性传感器的性能要求不仅仅局限于对单一信号的探测,研究者们致力于开发集多种功能(例如同时对脉搏信号、肌电信号、心电信号、生物化学信号等进行监测,可进行语音识别、温度探测)于一体的柔性传感器,更好地实现人机交互,并进一步应用于消费市场^[12-13]。

柔性传感器如此广泛的应用前景激发了研究者在传感原理、性能改进、新材料开发,以及制备工艺等方面进行探究。一般来说,依据不同的工作原理,柔性传感器可分为压阻式传感器、电容式传感器、压电式传感器、基于光传导的传感器、基于磁转换的传感器等^[14-16]。其中,压阻式传感器因其结构简单、易于制备、测量范围广、灵敏度高特点,受到研究者的青睐。从传感原理上来说,在外界刺激如压力、剪切力、拉伸力、振动等的作用下,压阻式传感器的微观导电通路发生变化(减少或增加),从而引起电阻变化,人们可以根据电阻变化的程度对外界刺激的大小做出相应判断。例如对于基于压力的柔性压阻式传感器,可以通过测量其电阻数值变化得出施加压力的大小,得到电阻值-压力的实时响应。特别地,受蜘蛛关节结构启发,研究者们提出基于裂纹的传感原理,这一原理的应用使得微应变下的探测成为可能,也为今后的健康检测和人造皮肤的发展提供了新的思路^[17-20]。

柔性压阻式传感器主要是由弹性体聚合物和导电材料构成的复合材料制备而成的,其中,弹性体聚合物可以提供良好的形变能力,常与制备工艺、界面结合等因素有关;而导电材料是柔性压阻式传感器的关键材料,主要影响传感器的电学性能,一般为具有良好导电性能的填料材料。因此其力学行为和电学行为是研究者们主要关注的物理性能^[21]。实际上,在柔性压阻式传感器的应用当中,这两种物理行为往往是密不可分的。在保证传感器电学性能不被破坏的前提下,力学行为主要与弹性体聚合物的拉伸性(杨氏模量)、迟滞性、蠕变特性、抗疲劳性等性能相关。电学行为是指传感器在受到外界刺激时,其电阻、电流、电容、电磁、压电、光学等性能的变化情况。除此之外,研究者们还希望传感器具有自修复、可自然降解、安全无毒、绿色环保、超薄舒适等附加性能。

制备柔性传感器的关键在于如何将弹性体聚合物和导电材料组合在一起,制备成具有稳定的结构、良好的柔性和导电性能的薄膜,并用于柔性传感器的敏感层当中。目前主流的制备工艺中,真空蒸镀/溅射法和溶液法是颇受欢迎的两类制备方法^[22-23]。利用真空蒸镀/溅射法制备的柔性压阻式传感器具有较高的性能,但是由于仪器设备昂贵、无法大规模生产、金属薄膜只能覆盖在一维平面上,以及所使用的材料比较有限(金属或合金材料)等原因,这种方法仅适合实验室研究,并不能大规模推广。相比之下,基于溶液法的制备策略为柔性

压阻式传感器的发展提供了巨大的动力。溶液法是一个涵盖了共混法、喷涂、旋涂、滴涂、静电纺丝、丝网印刷、直写打印以及层层自组装等多种方法的总称,这些方法的共同特点都是利用分散在溶液中的材料进行加工制备,最后去除其中的溶剂得到柔性导电薄膜。因溶液法具有操作简单、条件温和、成本低廉、易于量产等优势,成为极具发展潜力的制备工艺。溶液法对于导电材料的种类具有更大的选择性,低维纳米材料(如,金属纳米颗粒、碳纳米管、石墨烯等)液态金属,以及导电水凝胶等均适用于溶液法制备传感器。然而,溶液法制备柔性导电复合材料时,会掺入一些绝缘聚合物,使复合材料的导电性下降,而较大的器件电阻又会带来更大的传感器功耗。因此,基于溶液法制备高性能的柔性压阻式传感器仍然存在很大的挑战。

本文综述了近年来基于溶液法制备的柔性压阻式传感器件相关领域的研究进展。首先对柔性压阻式传感器的工作原理和性能指标(力学和电学性能)进行了讨论,随后介绍了柔性传感器的基本构成材料,接着对几种常见的溶液法制备工艺进行了介绍和分析,最后对柔性压阻式传感器的发展方向进行了总结与展望。

2 柔性压阻式传感器的工作原理和性能指标

柔性压阻式传感器作为最普遍、研究最广泛的一种传感器,可分为基于应变的柔性压阻式传感器和基于压力的柔性压阻式传感器。基于应变的柔性压阻式传感器可以感受拉伸、剪切力以及物体的振动,而基于压力的柔性压阻式传感器则对压力与振动的变化较为敏感。尽管对作用力的感知有所不同,但是它们所依据的基本原理都是一致的,衡量其传感性能的指标也较为类似。下面将具体对柔性压阻式传感器的工作原理和性能指标进行讨论。

2.1 柔性压阻式传感器的工作原理

在外界应力的刺激下,对传感器中导电材料的电阻与电流变化进行检测是压阻型传感器的基本原理^[4]。导电材料的电阻可以表示为

$$R = \rho L / S \quad (1)$$

其中, ρ 为材料的电阻率, L 与 S 分别为导电材料的长度和横截面积。

不难看出,当传感器的结构发生变化时,导电材料的长度和横截面积随之变化,进而引起传感器的电阻变化。一些传统的刚性应变传感器便是基于此原理制备的,典型的如金属应变片传感器。但是由于形变程度有限,这类传感器并不能实现较高的灵敏度和较大的应变检测范围。

因此,研究者们提出一些新的传感机制以适应柔性传感器的应用。Choi等^[17]受蜘蛛关节启发,提出基于裂纹原理工作的传感器,以实现微应变的监测。在一定

应变条件下, 导电薄膜会产生垂直于拉伸方向的裂纹, 这使得导电通路大幅减少, 电阻随之增大, 依靠少许连通的导电网络, 传感器仍可以继续稳定工作(图1)。当应力消失后, 裂纹部分闭合但并不完全消失, 此时导电网络的电阻值恢复至略高于初始电阻值。在之后的多次拉伸中, 裂纹的形貌和密度逐渐达到相对稳定的状态。利用这种机制, 传感器可以在微应变下进行超高灵敏度的监测。这一传感机制适用于多种溶液法来制备柔性传感器, 它通过在导电薄层中引入形貌和密度可控的裂纹, 可以获得灵敏度可调的柔性传感器^[24-26]。

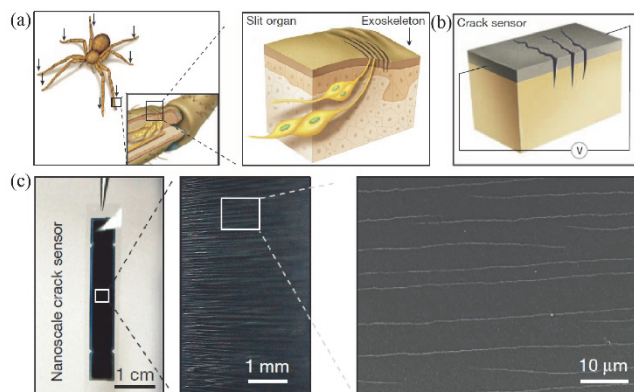


图1 受蜘蛛关节启发的裂纹传感器^[17]。(a)蜘蛛腿部关节敏感部位的结构; (b)工作原理示意图; (c)裂纹传感器照片及扫描电子显微镜(SEM)图片

Figure 1 Crack-based sensor inspired by the spider joints^[17]. (a) Schematic of the sensitive parts with the spider joint; (b) working principle; (c) photographs and scanning electron microscope (SEM) images of the crack-based sensor

另一传感机制是利用导电通路的增减来实现电阻或电流的变化。当传感器被拉伸或挤压时, 其内部的导电材料(零维、一维和二维材料)接触点明显减少, 进而引起电阻发生较大的变化。与前文利用裂纹结构工作的传感器相比, 此方法多采用润湿性较好的导电材料, 在外力的作用下导电通路缓慢减少或增加, 外力消失后导电网络在一定程度上恢复原始状态, 无明显的裂纹产生。如图2(a)所示, Huang等^[27]以碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)修饰的氮化钒(vanadium nitride, VN)复合材料(VN/CNTs)作为导电材料而制备的应变传感器, 在应力作用下产生层间滑移, 导电网络接触面积减小, 从而引起电阻增加(图2(b))。另一方面, 传感器两极板间的导电网络接触面积会随着外界压力的增大而增加, 电阻随之减小(图2(c))^[28]。

2.2 柔性压阻式传感器的性能指标

对传统刚性传感器来说, 器件的灵敏度和线性度是两个重要的性能指标, 此外还包括循环稳定性、迟滞性、响应时间等。对于柔性传感器来说, 还有一项重要的指标是其可稳定工作的拉伸或压力响应范围^[21,28]。下面分别对这些性能指标进行讨论。

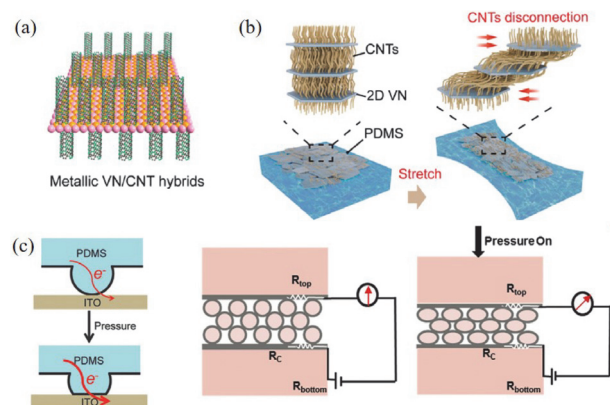


图2 应变传感器和压力传感器工作原理示意图。(a) VN/CNTs 杂交结构示意图; (b) VN/CNTs 多层结构滑移示意图^[27]; (c) 压力传感器工作原理示意图^[28]

Figure 2 Schematics of the working principle for strain and pressure sensors. (a) Schematic of VN/CNTs hybrid structure; (b) schematic of slip VN/CNTs multilayer structure^[27]; (c) schematic of working principle for pressure sensors^[28]

2.2.1 灵敏度因子

柔性传感器对外界刺激响应的敏感性常用灵敏度因子(gauge factor, GF)来衡量, 指的是电阻的变化率与应变变化率或者单位面积压强变化量之比, 即:

$$GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon \text{ 或 } (\Delta R/R_0)/\Delta P \quad (2)$$

其中, R_0 为初始电阻, ϵ 为应变变化率, P 为单位面积压力。GF 的数值越大, 表明传感器的灵敏度越高。通过进行裂纹、微图案阵列等结构设计, 可以有效提高传感器的 GF 值。

2.2.2 拉伸性/压力响应范围

拉伸性/压力响应范围是柔性传感器性能的重要指标。如图3(a), 在一定拉伸下保持稳定导电网络和良好的工作性能是柔性传感器的基本要求^[29]。

据了解, 人体面部表情的应变范围小于 5%, 而手指、腕部、肘部以及膝关节活动范围在 50% 以下, 对于人工关节或者软体机器人来说, 则需要大于 200% 的拉伸范围。大部分应变传感器在 5%~100% 的拉伸范围内, 可以保持良好的工作状态, 但这还远无法满足实际应用的需求^[18]。一方面, 人们希望基于应变的压阻式传感器能够在尽可能大的应变范围内稳定工作。为此, 研究者选取长径比较大的一维银纳米线、碳纳米管, 以及二维的石墨烯、MXene 纳米片等材料用于传感器敏感层的制备。此外, 液态金属、离子液体、三维结构的导电水凝胶等材料, 以及蛇形、岛桥形、褶皱、螺旋结构、“剪纸艺术”等多种结构设计, 也被应用于柔性压阻式传感器的构筑当中, 为未来柔性传感器的发展提供了新思路^[18,30]。另一方面, 在检测 2% 以下的微小应变(如呼吸、脉搏、心电信号、肌电信号等)时, 人们希望传感器的 GF 值可以达到 1000 以上。

类似地, 对于基于压力的压阻式传感器来说, 研究者们希望尽可能地降低压力的最低检测限(<0.1 Pa),

同时提高压力的最高检测限. 为实现上述目标, 研究者们从传感器的结构设计入手, 将图案化阵列(如金字塔结构、圆顶结构)和微孔结构的设计应用于压阻式传感器的制备当中^[28].

2.2.3 线性度

线性度(linearity)是用来描述在电阻变化率随应力变化的曲线图中, 曲线接近拟合直线的程度. 一般记为 R^2 , 在统计学中称为线性回归分析的决定系数. R^2 的取值范围在0~1之间, 数值越接近1说明曲线越接近直线. 线性度直观反映出传感器输入与输出信号间的关系, 如果电阻变化率随应力的变化呈线性变化趋势, 那么曲线斜率GF可近似视为常数. 在实际生产应用中, 稳定不变的GF可以简化传感器的校准过程. 通常情况下, 基于泊松效应的传统金属传感器拥有良好的线性度, 对于柔性传感器来说, 通常只能在某一段应力范围内保持较好的线性度. 如图3(b)所示, 该应变传感器具有四段不同线性度的工作范围^[31]. 这种现象在压阻式应变传感器中较为常见, 电容式应变传感器的线性度范围则通常较大, 这与传感机理有很大的关系. 通过恰当的结构设计和一定程度的非线性补偿可以改善这种情况^[7]. 传统的传感器中将其作为描述传感器静态特性的指标, 是表示测试系统输入输出能否像理想系统那样保持正常比例关系的一种度量. 良好的线性度有利于后期实际应用中测量数据的处理和转化. 较大的线性范围代表了传感器在线性工作时的可测范围. 但在柔性系统中, 传感器的工作范围内往往包含多个线性区间, 那么由于柔性材料的疲劳特性, 这个线性范围是否能在多次循环中保持稳定, 以及柔性材料在受到温度、湿度等外界影响时, 能否保持原有的线性响应特性, 都是利用线性度来衡量柔性系统性能时需要考虑的问题.

2.2.4 迟滞性

迟滞(hysteresis)是指柔性传感器在应力加载(loading)和回复(unloading)的过程中, 在相同的拉伸状态下电阻变化率并不能完全重复的现象(图3(c))^[32]. 由于掺入了弹性体聚合物, 这种现象在压阻式传感器中更为显著. 因为弹性体聚合物本身的粘弹性以及与导电材料之间结合力不够, 柔性传感器在应力加载和回复时不能完全同步. 尤其是在拉伸形变较大的情况下, 迟滞现象尤为显著.

2.2.5 循环稳定性

循环稳定性(cycle stability)指柔性传感器在长期的应变加载和回复的过程中, 对于给定的周期性外部刺激可以保持相同电阻变化率的能力(图3(d))^[33]. 事实上, 随着循环次数的增多, 柔性传感器很难在往复循环中始终保持相同的电阻变化率, 在每一次循环回复后它的电阻都会有轻微的增加. 这些情况主要是由于在长期循环的过程中, 弹性体基板会产生蠕变、疲劳和迟滞等现象,

使得导电材料与弹性体脱离开来, 而在回复之后导电网络重新建立的机制亦不能明确. 蠕变特性是指弹性体在长期的反复形变过程中产生的永久变形的现象. 硅基弹性体, 如聚二甲基硅氧烷(poly(dimethylsiloxane), PDMS)以及Ecoflex是目前被广泛使用的具有较小的蠕变性的弹性聚合物, 而热塑性弹性体如热塑性聚氨酯(thermoplastic polyurethanes, TPU)、热塑性嵌段共聚物(styrene ethylene butylene styrene, SEBS)等材料的蠕变特性尤为明显, 通常需要化学改性或者结构设计来对其进行改良.

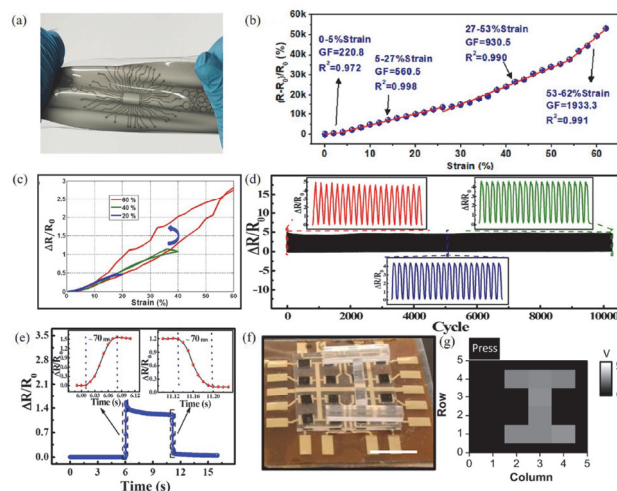


图3 压阻式传感器性能指标. (a)柔性电子器件在拉伸下仍能保持良好的形貌^[29]; (b)传感器分为不同的工作范围, 分别对应不同的线性度和GF^[31]; (c)迟滞性曲线^[32]; (d)循环稳定性测试; (e)响应时间测试^[33]; (f, g)传感阵列对物体空间构型的检测^[34]

Figure 3 The performance index of piezoresistive sensors. (a) Flexible electronic devices can maintain good morphology under stretching^[29]; (b) the sensor is divided into different working ranges, corresponding to different linearity and GF^[31]; (c) hysteresis curve of flexible sensor^[32]; (d) cycle stability of flexible sensor^[33]; (e) response time of flexible sensor^[33]; (f, g) detection of object spatial configuration by sensor array^[34]

2.2.6 响应时间

对柔性传感器性能的衡量除了上述几种主要指标外, 响应时间(response time)也是研究者们比较关注的特性之一. 柔性传感器从被施加应力后电阻开始发生变化到它达到稳定状态所需要的时间即为该传感器的响应时间(图3(e))^[33]. 在测试仪器精度足够的条件下, 应变在弹性体内传递的速度、导电材料与弹性体的结合力以及柔性传感器的结构设计等都是影响传感器响应时间的重要因素.

对于大多数聚合物掺杂的柔性传感器来说, 较大的迟滞性、不稳定的循环性、较长响应时间是普遍存在的问题. 尽管目前造成这些现象的原因还不明确, 但不可否认的是, 这些行为与传感机制、聚合物特性、传感器结构、传感器敏感材料, 以及敏感材料与聚合物间的结合力有不可忽略的关系^[21].

2.2.7 空间分辨率

上述介绍的性能指标多用于衡量一个传感单元的性能,而模拟人类皮肤的触觉传感器往往是由多个传感单元组成的阵列构成的^[35]。我们知道,人体皮肤在很小的范围内分布着成千上万个感觉细胞,这些细胞能够帮助我们准确感知外界环境的刺激。空间分辨率就是指传感阵列对外界刺激分布范围的感知能力(图 3f, 3g)^[34]。提高空间分辨率最直接的方法是在更小的阵列尺寸上集成更多数目的传感元件。因此,这对于传感器阵列小型化、规模化的制备提出了更高的要求,阵列中各传感单元应保持其独立性,并适配以合理的数据采集和处理方法。

3 柔性压阻式传感器的基本组成材料

柔性基板和导电材料是构成柔性压阻式传感器敏感层的两种必不可少的材料。其中,柔性基板的性质影响着传感器的柔韧性、迟滞性、循环稳定性、响应时间,以及与人体皮肤共形贴合的程度等。导电材料的形貌(零维、一维、二维等)、类型(液态金属、导电水凝胶、固体导电材料等)等性质对传感器的应力响应范围和功耗等方面具有间接的影响。因此,不断开发性能优异的柔性基板和导电材料,对于提高柔性压阻式传感器的性能具有深远的意义。下面分别对这两种材料进行讨论。

3.1 柔性基板

与传统刚性传感器不同,柔性传感器采用具有弯曲和拉伸性能的聚合物材料作为基底和封装材料,使得传感器在保持电学性能的同时具有良好的机械性能。

除此之外,研究者们还希望这些聚合物材料具有较好的透气性和皮肤粘合力,以便应用于人体皮肤,避免引起不适。另外,较好的热稳定性和化学耐受性等都有利于制备高性能的可穿戴柔性传感器器件。

常用的可作为柔性基板的材料主要包含以下四类:硅基橡胶(silicone rubbers)、水凝胶(hydrogels)、纤维素(cellulose fibers)以及其他高分子聚合物(polymer)(图 4)^[1]。硅基橡胶材料可改变链的取向以适应更大的形变,当外力消失后,硅基橡胶材料由于其构型熵仍可恢复其

原来的形貌,也就是说这种材料通常具有很好的弹性和较高的可变形性。另外,由于硅基橡胶材料表面有大量的硅醇基团,更容易进行基板表面的化学改性,以此为弹性基板有利于与无机导电材料结合来制备柔性传感器。常见的硅基橡胶材料有 PDMS 和 Ecoflex 等。水凝胶和气凝胶分别是渗透水和空气的长链聚合物网络,它们具有较低的材料密度,较大的自由体积,较好的灵活性、延展性以及机械耗散性。除了上述的高分子材料外,还有一些其他形式的柔性材料如纺织品和纤维素等材料可作为柔性基板。将纤维随机缠绕或有序地编织在一起,可以形成具有一定柔性的二维网络,它们通常具有较大的孔隙率、较好的透气性、较低的成本,以及易于穿戴等特性。其他高分子聚合物材料如聚酰亚胺(polyimide)、聚碳酸酯(polycarbonate)、环烯烃共聚物(cyclic olefin copolymer),聚对苯二甲酸乙酯(polyethylene terephthalate)等,具有可图案化、易于设计改性、可大面积加工等优势。此外还可以通过设计分子链的长度,来削弱分子链间的结合强度,进而提高聚合物的拉伸性。

3.2 导电材料

柔性传感器的柔韧性主要由柔性基板来提供,接下来我们对提供导电性的刚性导电材料进行讨论。不难看出,柔性和导电性在柔性传感器的构建中往往是一对“不可兼得”的物理性能。想要获取较高的导电性则势必增大导电材料的质量分数,因为大多数的导电材料往往是刚性金属或者非金属材料,所以在导电性提高的同时传感器的柔性也随之降低。为了解决这一难题,研究者在开发新的导电材料和改进材料之间的组装方式等方面进行了不断探索。下面将从材料维度的角度,讨论几种常见的用于制备柔性传感器的导电材料。

3.2.1 零维材料

零维纳米颗粒是很常见的导电材料,例如:量子点、金属纳米颗粒(银纳米颗粒、金纳米颗粒、铜纳米颗粒)等。纳米颗粒因为尺度易于控制(<100 nm)、合成方法简单等优势被广泛应用。利用纳米颗粒沉积制备的薄膜,其导电性由颗粒固有的电导率以及颗粒间的接触

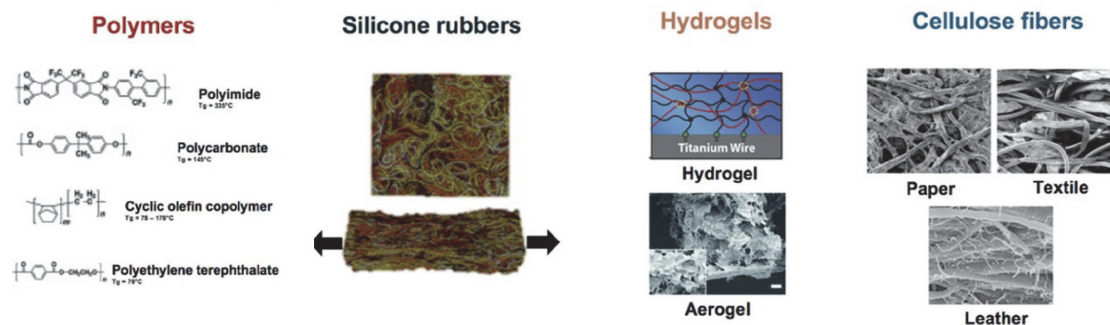


图 4 常见的柔性基板材料^[1]

Figure 4 Flexible substrate materials^[1]

电阻共同决定. 当导电纳米颗粒与聚合物共混形成渗透网络时, 随着纳米颗粒体积分数的增加并达到某一阈值时, 渗透网络整体的导电性在阈值处迅速提高^[1,14]. 寻找这一阈值以同时达到较高的导电性和较好的柔性是制备高性能柔性传感器的基本要求. 零维纳米材料具有较小的长径比, 会使导电的渗透网络在拉伸时极易被破坏, 从而失去导电性. 但是这一特征有利于制备探测微应变的柔性传感器.

3.2.2 一维材料

一维导电材料(例如: 碳纳米管、银纳米线、铜纳米线等)通常都具有很大的长径比, 因此它们构成的导电渗透网络在较大的拉伸下容易保持互联, 可用于制备探测大应变的柔性传感器. 如图 5(a), Park 等^[36]利用溶液法将多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 和聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合, 制备了对拉伸应变敏感, 对压力几乎没有响应的传感器(SPIS). 在拉伸时, MWCNT 网络出现微裂纹, 导致电阻增加; 而在施加压力时, 只会封闭孔隙, 不会明显改变 MWCNT 的渗透网络, 电阻几乎不发生变化. 将这种传感器喷涂在机械手上, 进行弯曲测试, 结果证明了其可应用在可穿戴设备及电子皮肤等领域.

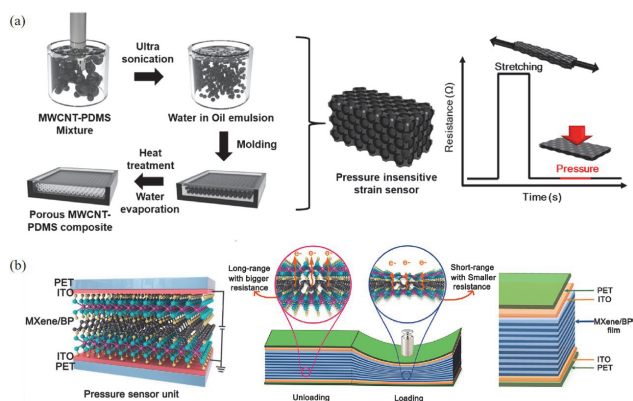


图5 一维和二维材料用于柔性传感器的制备. (a) SPIS 传感器制造工艺和工作原理的示意图^[36]; (b) 基于 MXene/BP 的压力传感器的结构及工作原理示意图^[37]

Figure 5 One-dimensional and two-dimensional materials used in the preparation of flexible sensors. (a) Schematic depiction of the SPIS sensor fabrication process and working mechanism^[36]; (b) structure and operating principle of MXene/BP-based pressure sensor^[37]

3.2.3 二维材料

二维材料具有层状的平面结构、良好的柔韧性和独特的电学性能, 可以提供大量的表面活性位点, 是作为柔性传感器导电材料的理想材料. 例如: MXene 片、石墨烯、黑磷(BP)、二硫化钼等. 如图 5(b), Han 等^[37]设计了一种新型 MXene/BP 半导体薄膜基自供电柔性感知集成系统. 该系统由柔性压力传感器、激光直写微型超级电容器和柔性太阳能电池构成. 基于层层自组装策略, 在 MXene 层间周期性插入 BP, 可以扩大 MXene 片的层间间距, 加速离子扩散, 为 MXene 层表面的钛原子提供

能量存储途径, 使微型超级电容器具有优异的能量存储能力, 用以驱动柔性压力传感器工作, 补偿光照的间歇性. 同时, 采用 MXene/BP 作为敏感层的柔性压力传感器, 显示出高检测灵敏度(77.61 kPa^{-1})和快速响应时间 (10.9 ms). 该系统可用于实时人体脉搏测试, 实现自供电柔性人体健康检测功能.

3.2.4 导电聚合物

导电聚合物具有通过电子或离子途径进行电荷转移的能力. 特别地, 含有电子供体和受体的共轭聚合物或者聚合物主链掺杂可以提高电荷载流子迁移率, 增强导电性. 如图 6(a), Bao 等^[38]制备了一种应变敏感的、可拉伸的和可自愈的半导体薄膜, 该半导体薄膜由聚合物半导体和绝缘弹性体的混合物组成. 聚合物半导体材料具有良好的电荷载流子迁移率, 其与弹性体都含有金属配体动态结合位点. 通过动态交联, 将这两种材料结合在一起. 当金属配位键断裂时, 可以自发重建, 使半导体薄膜实现可拉伸和自愈. 利用此半导体薄膜制备的可拉伸 5×5 有源矩阵晶体管传感器阵列, 可以通过表面变形检测应变分布, 显示了其在电子皮肤应用中的潜力.

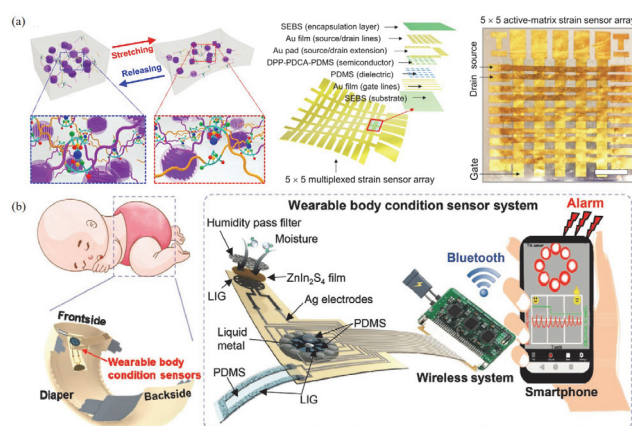


图6 导电聚合物和液态金属用于柔性传感器的制备. (a) 拉伸机理及有源矩阵应变传感阵列照片^[38]; (b) 传感器用于穿戴式身体状况传感器系统^[39]

Figure 6 Conductive polymers and liquid metals used in the preparation of flexible sensors. (a) Stretching mechanism and image of active-matrix transistor strain sensor array^[38]; (b) tilt sensor used in wearable body condition sensor system^[39]

3.2.5 液态金属

液态金属(liquid metal)由于其极低的杨氏模量和较好的导电性广受研究者的青睐, 其中镓基液态金属由于在流动性、柔软性、延展性和导电率方面的显著优点, 已被应用于各种柔性传感器中.

Takei 等^[39]报道了一种基于激光诱导石墨烯(LIG)的集成柔性传感器系统(图 6(b)). 通过将 GaInSn 液态金属液滴限制在 PDMS 空腔内, 制备对倾斜方向敏感的传感器, 该传感器可跟踪 18 个倾斜方向. 将基于 LIG 制备的对倾斜方向、应变和湿度敏感的传感器合理地集成在柔

性薄膜上,可作为多模式传感器设备被应用于尿布,进而对婴儿的睡眠姿势、呼吸和湿度进行实时反馈跟踪。

上述材料各自存在其优势和不足。因此,采用多种材料复合制备传感器的敏感层,有利于综合各材料的优势,发挥协同作用,制备高性能传感器。利用碳或者银包覆一些非金属材料或者易氧化的材料,也是提高传感器导电性、降低成本的一种有效方法^[40-41]。

4 基于溶液法制备柔性压阻式传感器的方法

溶液法在目前柔性电子器件的制备中颇受青睐,因为其较为温和的制备条件,可广泛应用于制备柔性电极、柔性传感器、柔性晶体管等电子器件。与印刷、打印、光刻等技术结合的溶液法可以实现较高精度的图案化组装,为柔性传感器在电子纹身、人造皮肤等方面的应用增加了新的可能。下面将具体对各种溶液法进行讨论。

4.1 共混法

共混法(co-blend)是制备弹性导体最常见的一种方法,也同样适用于制备柔性压阻式传感器^[42-44]。例如, Liu 等^[45]采用聚酰亚胺纤维(polyimide nanofiber, PINF)与 MXene 片共混,再经过热亚胺化和冷冻干燥处理,来制备导电气凝胶用于压力传感器(图 7(a))。值得注意的是,氧气等离子体(O_2 -plasma)处理后的 PINF 具有亲水特性,容易与亲水的 MXene 片在水溶液中形成均匀的胶体溶液,另外在均相胶体溶液中加入水溶性聚酰胺酸(poly(amic acid), PAA)作为粘结剂进行热亚胺处理,可以使 PINF 与 MXene 片的结合更加紧密,增强结构的稳定性,使其像弹簧一样具备优异的拉伸性和弯曲性,又具有足够的循环稳定性。如图 7(b)所示,在压力的作用下,冷冻干燥后形成多孔结构的三维导电凝胶内的孔洞闭合,使得导电材料之间的接触面积增大,从而增大了电流流通面积。另外, PINF/MXene 气凝胶的多孔结构还有助于提高传感器线性度。因此, PINF/MXene 气凝胶的工作范围大(0.5%~90%,相当于 0.01~85.21

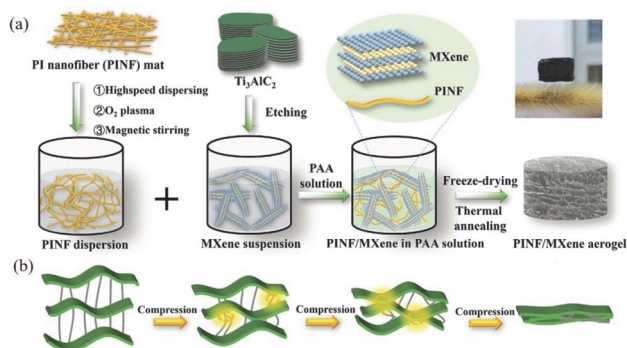


图7 共混法制备 PINF/MXene 气凝胶压阻式传感器^[45]。(a)制备过程示意图;(b)传感器的传感机理示意图

Figure 7 PINF/MXene aerogel piezoresistive sensor prepared by co-blend^[45]. (a) Schematic of the preparation process; (b) schematic of working mechanism

kPa)、循环稳定性好(>1000 次),但是它的灵敏度相对较低($GF=1.67$)。

Cui 等^[46]通过蒸发诱导凝胶法制备基于炭黑(carbon black, CB)和动态共价聚二甲基硅氧烷(dynamic covalent polydimethylsiloxane, dPDMS)复合的凝胶聚合物,用于应变传感器的敏感层。将一定质量分数的 CB、八甲基环四硅氧烷单体及其交联剂、三氟甲磺酸(催化剂)均匀混合于甲苯溶剂中,再蒸发诱导形成 CB/dPDMS 凝胶复合材料。由 CB/dPDMS 复合材料构成的动态聚合物网络在较慢的应变速率下,可以表现出类似液体的行为(图 8(a)),这是聚合物网络的动态重构引起的。在发生应变时,流动的聚合物网络有利于导电通路的重建。而在普通应变速率下(5~400 Hz),CB/dPDMS 复合材料又表现出类似固体的特性。这种固态特性可以固定 CB 在聚合物网络中的位置,在拉伸过程中 CB 间的连接部分或全部断裂,使电阻发生相应的变化(图 8(b, c))。通过调节复合材料中 CB 的质量分数,可以简易地调控传感器的 GF 值(1.4~51.5)。此外,该传感器还具备自修复和可回收的特性。利用强酸引发单体开环聚合反应,聚合之后反应物中的离子传播介质仍可保持活性,因此可以维持硅氧烷基体的动态平衡,这种动态平衡可以在室温下 24 h 后产生自愈合效果(图 8(d))。将 CB/dPDMS 复合材料浸泡在正己烷或甲苯或氯仿溶剂中,经过 12 h 的搅拌, dPDMS 发生解聚反应变为低聚物完全溶解在溶剂中(图 8(e))。由此可见,在今后的传感器制备和应用中,环保性、自修复性以及可循环利用性将越来越得到重视。

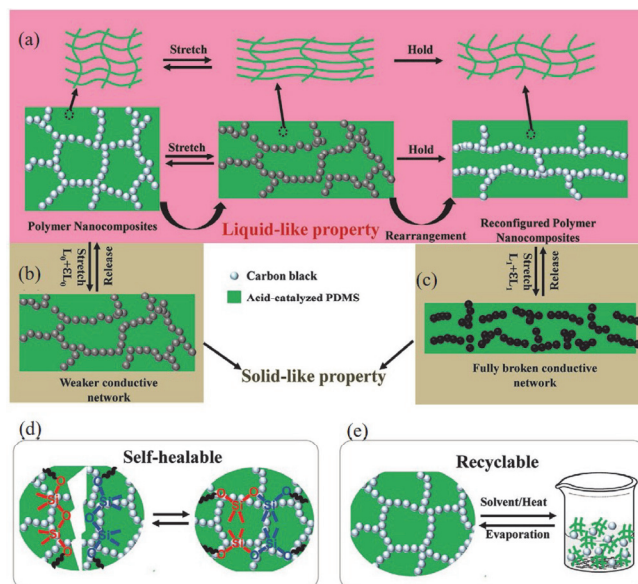


图8 CB/dPDMS 复合材料结构及工作机制示意图^[46]。(a)类液体流动的特性;初始状态(b)以及拉伸重构状态(c)下的应变传感机制;(d)自修复机制;(e)回收机制

Figure 8 Schematic of CB/dPDMS composites structure and working mechanism^[46]. (a) Liquid-like property; sensing mechanism in initial state (b) and reconstruction state (c); (d) self-repair mechanism; (e) recovery mechanism

4.2 旋涂/喷涂/刮涂/滴涂

旋涂(spin-coating)^[24,47]、喷涂(spray-coating)^[48]、刮涂(bar-coating)^[49]和滴涂(drop-casting)^[50]是溶液法制备柔性传感器常用的几种方法。Park 等^[51]通过旋涂的方法制备同时具有应变感应和压力感应双功能的传感器。首先,利用光刻形成一定图案的 PDMS 基板,接着在硅片上旋涂含有银离子的“墨水”,将图案化的 PDMS 基板作为“印章”对银离子墨水进行转移。在 140 °C 下加热 20 min 以去除墨水中的有机物,同时,把银离子还原为银纳米颗粒(silver nanoparticles, AgNPs)来增强导电性(图 9(a))。PDMS 在这里既充当柔性基板又作为转移用的印章,通过这种方法简单地制备了基于裂纹原理的压阻式传感器(图 9(b, c))。由于 PDMS 与 AgNPs 薄层的热膨胀系数不匹配,在 140 °C 的退火和 AgNPs 的还原过程中,AgNPs 薄层会出现形貌不可控的裂纹(图 9(d, e))。该传感器在拉伸 20% 的情况下,GF 为 2;在 1 kPa 压力下,GF 为 0.35。尽管该传感器是基于裂纹结构来工作的,但并未表现出良好的灵敏度,可能是裂纹的产生存在一定的随机性,并且敏感层的厚度也难以准确控制。

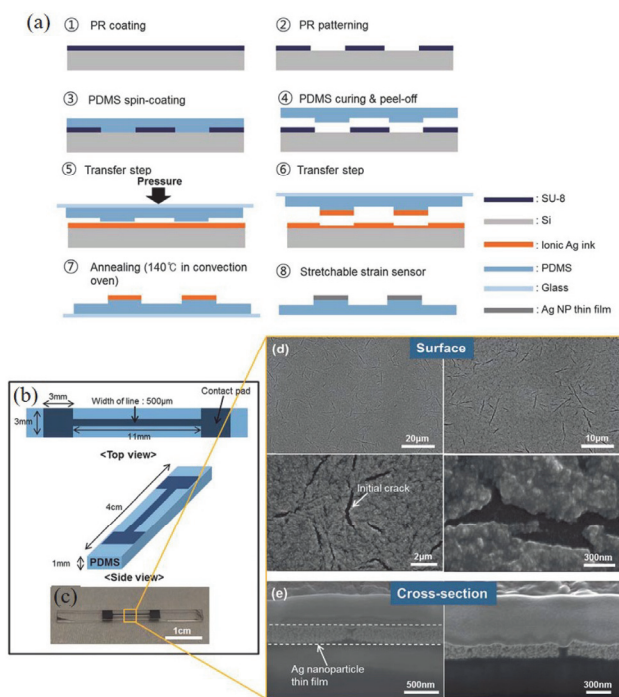


图 9 旋涂法制备的双功能压阻式传感器^[51]。(a)制备流程示意图;(b)传感器示意图及(c)照片;AgNPs 薄层的表面(d)及截面(e) SEM 的图片
Figure 9 Dual-function piezoresistive sensor prepared by spin-coating^[51]. (a) Schematic of preparation process; schematic (b) and images (c) of the sensor; SEM images of surface (d) and cross section (e) for the AgNPs thin layer

在后续的工作中,研究者们对裂纹产生的可控性加以改进,力图获得高灵敏度的压阻式传感器。例如,Chen 等^[52]采用单壁碳纳米管(single-wall carbon nanotubes, SWCNTs)制备具有厚度梯度的薄膜作为传感器的敏感层,梯度变化的厚度使其在一定应变下产生不同形

貌的裂纹,进而获得具有高灵敏度和大应变范围的柔性压阻式传感器。研究者利用“咖啡环效应”,在 O₂-plasma 处理过的 PDMS 基板上滴加羧基修饰的 SWCNTs,溶剂自然挥发后得到中间薄两边厚的厚度梯度薄层(图 10(a))。实验中对薄膜厚度进行了测量,从薄至厚依次标记为 I~IV(图 10(b))。通过 SEM 图像可以发现,不同厚度诱导产生的裂纹形貌和密度各异(图 10(c, d)),通过统计薄膜褶皱的“波长”,也可以划分出来四种不同厚度的区域(图 10(e))。羧基修饰的 SWCNTs 具有水溶性,有利于增强敏感层与柔性基板(经 O₂-plasma 处理过的)之间的亲和力。进一步,利用定制的掩模版选择性处理 PDMS 基板,可以获得所期望图案的柔性基板,用以制造各种复杂的电路模型。将传感器薄膜制成标准的哑铃状进行测试,在拉伸超过 150% 时,PDMS 基板会彻底断裂(图 10(f))。如图 10(g, h)所示,该传感器在拉伸 100% 的应变下可以稳定循环 20,000 次,且在 100,000 循环中 GF 分别保持为 161 ($\epsilon < 2\%$)、9.8 ($2\% < \epsilon < 15\%$)和 0.58 ($\epsilon > 15\%$)。在小应变下,较厚的区域先产生裂纹,因而具有较高的 GF 值,在后续的拉伸过程中,裂纹则主要在薄层区产生并扩展开。

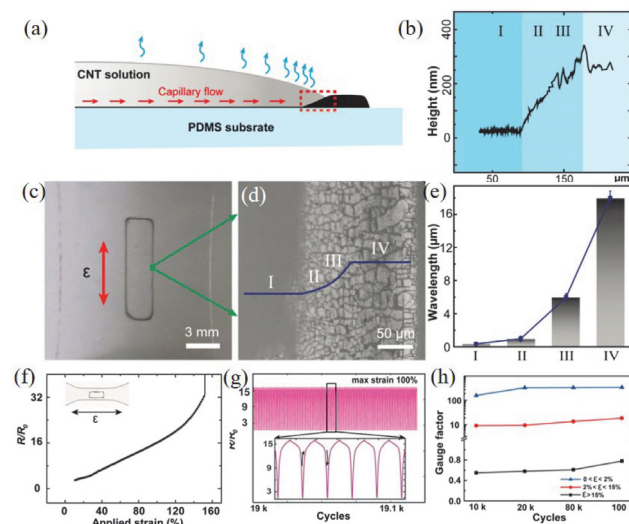


图 10 滴涂法制备厚度梯度的压阻式传感器^[52]。(a) SWCNTs 薄膜制备示意图;(b)薄膜厚度;(c, d)薄膜表面显微镜照片;(e)薄膜表面褶皱“波长”;(f, g)拉伸性和循环稳定性;(h)灵敏度
Figure 10 Preparation of thickness-gradient piezoresistive sensor by drop-casting^[52]. (a) Preparation of SWCNTs film; (b) thickness of the film; (c, d) micrographs of film surface; (e) the wrinkle wavelength of the film surface; (f, g) stretchability and cycle stability; (h) GF

另一篇关于裂纹形貌控制的研究报道是采用刮涂法制备基于石墨烯的裂纹传感器。Sitti 等^[26]将石墨烯乙醇溶液刮涂在 O₂-plasma 处理的 Ecoflex 基板上,溶剂挥发后形成 5 μm 厚的石墨烯薄层作为传感器的敏感层,在两端无 O₂-plasma 处理的基板上喷涂密度较大的石墨烯异丙醇溶液作为电极(图 11(a))。以 Ecoflex 为基板的柔性传感器可以完美地与多种曲面共形接触(图 11(b, c))。相比于未经 O₂-plasma 处理的情况,处理后的敏感

层更容易在拉伸过程中产生平行且狭长的裂纹,从而增大传感器的灵敏度(图 11(d)). 调节 O_2 -plasma 处理基板的功率,电阻变化率随拉伸表现出明显不同的变化趋势(图 11(e)). 因此,可以得到灵敏度可调节的压阻式传感器. 经 O_2 -plasma 处理 40 s 后,传感器的 GF 为 523,是 20 s 处理后(GF=227)的两倍多(图 11(f)). 该研究还利用 O_2 -plasma 处理基板的不同功率实现了对裂纹形貌和密度的调控,产生可控的平行狭长裂纹. 相比于短小的随机裂纹,更有利于提高传感器的灵敏度. 因此,对拉伸过程中裂纹产生的机理、形貌及其可控性的探究对于提高电阻式传感器的性能具有重要意义^[53].

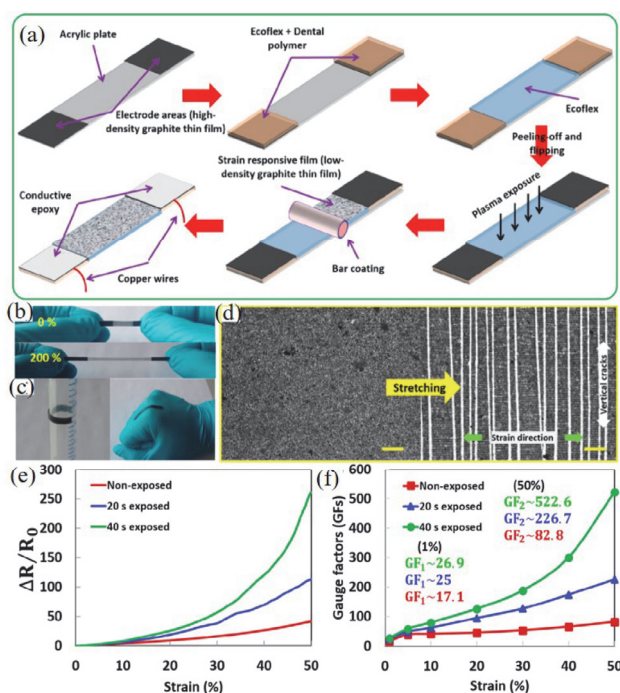


图 11 刮涂法制备基于石墨烯的压阻式传感器^[26]. (a)制备流程示意图; (b)拉伸照片; (c)共形贴合照片; (d)显微镜照片; 电阻变化率(e)以及 GF (f)随拉伸的变化曲线

Figure 11 Preparation of graphene-based piezoresistive sensor by bar-coating^[26]. (a) Schematic of preparation process; (b) images of the sensor stretched; (c) images of the sensor attached conformally; (d) the microscope image; the resistance change rate (e) and GF (f) as a function of applied strain

此外,喷涂法同样可用于制备基于压力的压阻式传感器^[54]. 在制备仿生触觉传感器时,模拟皮肤表皮的刺状微结构有利于提高压力传感器的灵敏度和检测精度. 据此, Gao 等^[54]利用不同粗糙度(120~3000)的砂纸作为模具制备了具有随机刺状微结构的 PDMS 基板,随后在高温下喷涂 MXene 片分散液作为传感器敏感层,随机分布的刺状结构传感层可以有效地控制导电网络的接触面积,从而提高传感器的灵敏度(图 12(a)). 在初始状态下,微刺状表面与电极随机接触构成导电通路(图 12(b)). 随着施加的压力不断增大,微刺状结构被压缩使得电极与 MXene 片的接触面积进一步增大,电阻随之减小. 当撤去外力后,微刺状结构逐渐恢复原貌. 如

此制备的压力传感器最低检测限为 4.4 Pa, 灵敏度因子可达 151.4 kPa^{-1} (图 12(c)), 其响应时间小于 130 ms(图 12(d)), 并具有 10000 次的循环稳定性(图 12(e)). 该传感器因其简便的制备方法和优异的探测性能,对于运动检测、医疗监控和人机交互等应用具有实际意义.

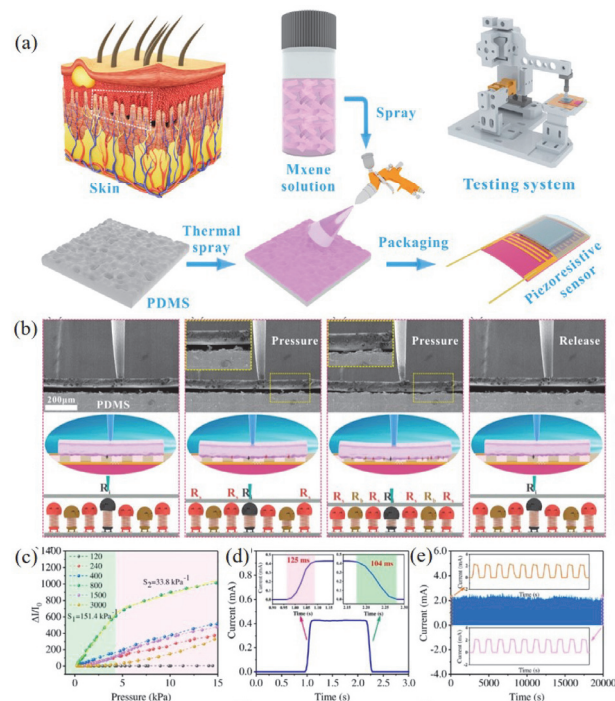


图 12 喷涂法制备压阻式传感器^[54]. (a)制备流程示意图; (b)不同压力下的原位截面 SEM 图片及微结构示意图; (c)电流变化率随压力的变化曲线; (d)响应和回复时间; (e)循环稳定性

Figure 12 Preparation of piezoresistive sensor by spray-coating^[54]. (a) Schematic of preparation process; (b) *in-situ* cross-sectional SEM images and microstructure diagrams under different pressure; (c) current change rate as a function of pressure; (d) the response and recovery time; (e) cycle stability

4.3 层层自组合法

层层自组装(Layer-by-Layer assembly, LbL assembly)是指在常温下使用任意形状和尺寸的基板交替浸泡在带相反电荷的聚电解质水溶液中,通过静电吸附作用,在基板上逐层组装成具有特定厚度和理想成分的功能性薄膜^[55-56]. 常用的正电性聚电解质有聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)、带正电荷的水性聚氨酯(polyurethane, PU)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(poly(diallyldimethylammonium chloride), PDAC, 另称为 PDAC)等,而负电性材料通常是由柠檬酸盐或一些负电性聚合物包覆的金属纳米材料,如银纳米颗粒、金纳米颗粒、MXene 片等.

Vossmeier 等^[57]以 O_2 -plasma 处理过的低密度聚乙烯(low-density polyethylene, LDPE)为基板,在十二烷基胺包覆的金纳米颗粒(AuNPs)甲苯溶液和 1,9-壬二硫醇(1,9-nonanedithiol, DNT)的甲苯溶液中交替浸泡,制备

了弯曲应变在 3% 的柔性传感器, 良好的线性度使该传感器的 GF 值可以保持在 17 左右(图 13(a, b)). Lutkenhaus 等^[58]利用在 pH=5 的水溶液中均匀分散的 MXene 片与 PDAC 聚电解质组制备了厚度为 378 nm、电导率为 $2000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的多层薄膜(图 13(c)). 如图 13(d), 展示了 LbL 自组装技术在各种材质基板的普适性, 且在可弯曲的聚对苯二甲酸乙二酯(poly(ethylene terephthalate, PET) 基板上可以实现曲率半径为 2.5 mm 的弯曲应变响应(图 13(e)), 在可拉伸基板 PDMS 上实现拉伸为 40% 的应变响应(图 13(f)). SEM 图像展示了弯曲(曲率半径为 4.4 mm)和拉伸(20%)应变下, 组装有 20 层 MXene 片的薄膜表面形貌(图 13(g, h)). 该多层薄膜可用于检测手指关节的活动和物体表面凹凸状况.

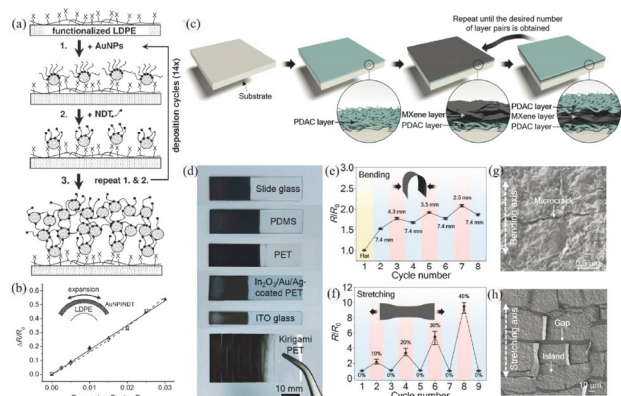


图 13 基于静电吸附的 LbL 制备柔性压阻式传感器. (a, c) 制备过程示意图; (b) 电阻变化率随弯曲应变的曲线^[57]; (d) MXene 片薄层在不同基板上的照片; 电阻变化率随弯曲曲率(e)和拉伸应变(f)变化曲线; (g, h) SEM 图片^[53]

Figure 13 Preparation of piezoresistive flexible sensor based on electrostatic adsorption by LbL assembly. (a, c) Schematic of preparation; (b) resistance change rate as a function of bending strain^[57]; (d) images of MXene sheet assembled on various substrates; resistance change rate as a function of bending curvature (e) and of applied strain (f); (g, h) SEM images^[53]

传统的 LbL 方法常常会引入一些不导电的聚合物, 同时导电材料表面的稳定剂也会增加接触电阻. 因此, 加热退火、光脉冲烧结、机械烧结等方法常用于提高薄膜导电性^[59]. 但是过高的退火温度、机械压强以及化学试剂的使用可能会破坏柔性基板, 不利于薄膜在柔性可穿戴器件上的应用.

利用配体交换原理进行层层自组装可以在室温下实现自烧结, 从而提高薄膜的电导率. Cho 等^[60]利用四辛基硫代硫酸铵包覆的银纳米颗粒(TOAS-AgNPs)和小分子连接物三(2-氨基乙基)胺(TAA, $M_w=146$)进行 LbL 组装得到(TOAS-AgNP/TAA)_n 多层薄膜(每交替组装一次记为一个循环, n 为循环次数). 组装过程中, TAA 与 TOAS 发生配体交换反应, 而 TAA 包覆的 AgNPs 间距仅有 0.6 nm, 极小的颗粒间距促使 AgNPs 间形成金属键并在室温下发生熔焊现象(图 14(a)). 最终得到以三维结构的纤维素纸为基板的柔性导电薄膜, 电导率为 $1.6 \times$

$10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (图 14(b, c)). 但是, 由于整个 LbL 过程是以有机溶剂为介质来进行的, 在具有可拉伸性的柔性基板上未得到实际应用. 另外, PDMS 等大多数柔性基板在有机溶剂中会产生溶胀现象, 形成的褶皱结构不适用于柔性传感器^[61], 如何利用 LbL 自组装技术制备兼具良好导电性和超高灵敏度的柔性传感器仍是值得思考的问题.

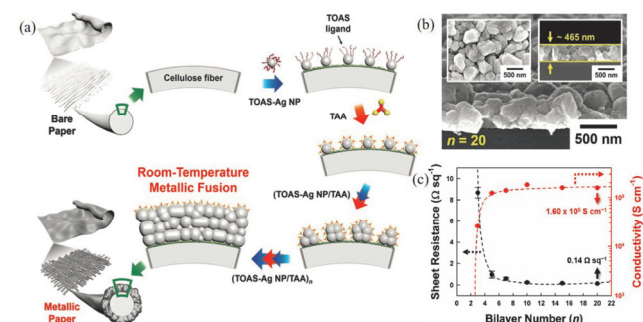


图 14 基于配体交换的 LbL 制备 AgNPs 导电薄膜^[60]. (a) LbL 制备流程图示意图; (b) SEM 图片; (c) 面电阻及电导率随层数的变化关系

Figure 14 Preparation of AgNPs conductive film based on ligand exchange by LbL assembly^[60]. (a) Schematic of LbL assembly; (b) SEM image; (c) sheet resistance and electrical conductivity as a function of n

4.4 丝网印刷及直写打印技术

丝网印刷技术(screen printing)是用刮板对导电墨水施加一定的压力使其通过定制图案化网版, 从而在基底上形成图案化的柔性导电结构的一种制备技术^[3]. 直写打印技术(direct ink writing, DIW)是指将导电墨水放入针筒, 通过可编程的数字程序控制针筒的移动路径, 利用气泵或电场作用控制形成挤压, 使得导电复合材料在三维空间分层堆叠, 最终制得可图案化的立体结构的技术^[62-63]. 与传统溶液法相比, 丝网印刷和直写打印技术具有结构可精确设计以及制备过程模式化、机械化等优势, 为柔性传感器的发展提供了颇具前景的新思路^[64-66].

印刷和打印技术用于制备柔性传感器的关键在于导电墨水的配制. 一方面, “墨水”应具有一定的流动性, 从而更容易透过印刷网版或打印针头, 在基板上形成图案后又需要快速成型, 且墨水中的溶剂可以迅速蒸发, 以免流动造成图案失真. 另一方面, 图案成型后的导电复合材料应该具备一定的导电性和拉伸性. 也就是说, 我们希望墨水具备剪切变稀特性和良好的拉伸导电性. 同时, 为满足柔性传感器的性能指标, 减小传感器的迟滞性并提高灵敏度, 还需要尽量选择具有相对较少侧链基团或具有足够交联密度的聚合物来配置“墨水”. 这是因为在一定频率的交变应力的作用下, 聚合物链的运动与外力作用会产生一定的相位差, 二者在时间上很难同步. 当应变增大、循环次数增加的时候, 聚合物弹性体便会产生明显的迟滞效应和蠕变特性. 除此之外, 适当地增强导电材料与弹性体之间的结合强度也有助于提高导电墨水的性能. 另外, 通过印刷或直写打印的方式制备辅助电路来对传输输出的信号进行转换和放

大, 可以进一步帮助传感器实现更加稳定的信号输出, 且易于集成, 大大简化了外电路的制备流程, 在一定程度上推进了可穿戴柔性传感器的应用进程. 例如, Zhu 等^[67]利用溶液法制备得到了银纳米颗粒和 PU 的柔性导电复合材料, 随后作为导电墨水通过直写打印制备得到了高精度的图案化柔性电极, 在未来柔性电子器件的电极制备中具有一定的应用前景.

直写打印技术不依赖掩膜版即可实现更高精度的图案化处理, 加之其程序化的控制流程, 被广泛应用于柔性传感器的制备当中^[31,68-70]. 在直写打印的过程中, 环境温度和湿度, 基板的亲疏水性、打印针头的直径、针头与基板间的距离、打印速率以及打印结束后的后处理过程(如浸泡、烧结、加热、固化)等, 都是影响打印质量的重要因素. 另外, 优化导电材料的负载和尺寸分布可以有效控制墨水的电导率. 用直写打印制备柔性压阻式传感器的研究工作已多有报道^[71]. 例如, Byun 等^[72]在基板上打印三维网状的 PDMS 结构, 在 80 °C 下部分固化以保证有良好的结构构型, 接着继续打印相同的结构直到形成完整的构件(图 15(a)). 随后 AgNPs 被还原并附着在完全固化的 PDMS 结构表面(图 15(b)), 在 0%~30% 的拉伸范围内, GF 最高约为 53. 这种特殊的结构设计明显减弱了压阻式传感器迟滞效应.

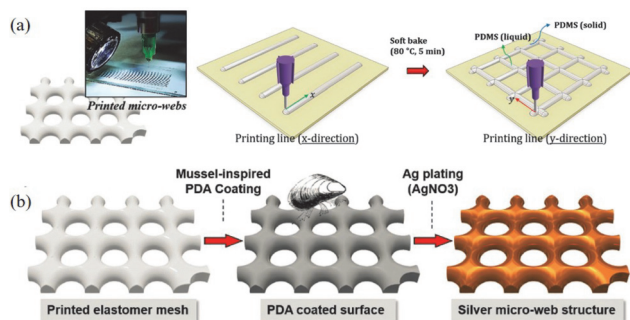


图 15 直写打印制备柔性压阻式传感器^[72]. (a)直写打印 PDMS 网络照片及示意图; (b) AgNPs 被还原示意图

Figure 15 Preparation of piezoresistive flexible sensor by DIW^[72]. (a) Image and schematic of PDMS network printed by DIW; (b) schematic of AgNPs were reduced

另外, 为提高柔性传感器的有效载荷, 碳材料由于质轻等优势被引入传感器的制备中. Jeong 等^[73]通过静电组装将胺化的多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)固定在氧化石墨烯(graphene oxides, GO)表面, 再与聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯(polystyrene-polyisoprene-polystyrene, SIS)均匀混合于间二氯苯溶剂中作为“墨水”, 最后打印获得丝网状柔性传感器(图 16(a)). 为提高 NH₂-MWCNT/GO 复合材料的导电性, 采用 400 °C 高温退火去除有机物并将 GO 转化为还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO). 如图 16(b)所示, 在拉伸条件下导电材料沿拉伸方向发生滑移, 部分导电通路断裂, 电阻随之增加. 该传感器在拉

伸为 0%~50% 的范围内 GF 值可达 72, 并具有较小的迟滞性. 然而, 这一工作中使用了多种有机溶剂, 对人体健康和环境安全有一定影响.

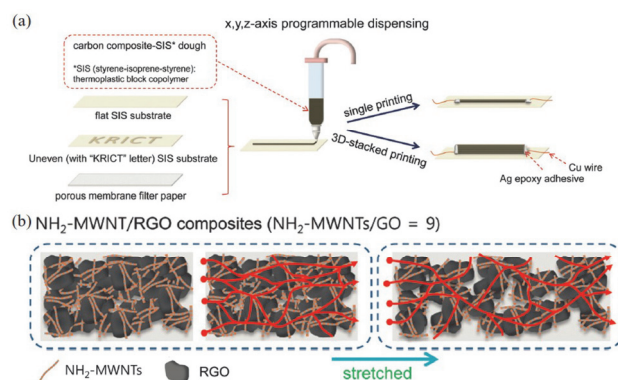


图 16 直写打印制备柔性压阻式传感器^[73]. (a)直写打印装置示意图; (b)传感器的工作机制

Figure 16 Preparation of piezoresistive flexible sensor by DIW^[73]. (a) Schematic of DIW device; (b) working mechanism of sensor

可以看到, 如何合理选择导电材料和聚合物材料来制备墨水, 以解决低电导率和针头堵塞等问题, 以及如何进行特殊的结构设计来减小迟滞并提高传感器的应变范围和灵敏度, 将是研究者们需要继续探究的课题.

4.5 其他方法

多样化的溶液合成方法赋予了制备柔性传感器新的生命活力. 除上述方法外, 仍有包括但不限于化学浴法(chemical bath)、无电沉积法^[71](electroless deposition)、提拉浸渍法(dip-coating)、狭缝式涂布法(slot-casting)、静电纺丝(electrostatic spinning)^[33]等多种工艺^[74-79]. 例如, Jeong 等^[80]利用无电沉积的方法在聚苯乙烯微粒(polystyrene microparticles, PS MPs)表面依次沉积金属镍(nickel, Ni)和金(gold, Au), 得到直径约为 3.25 μm 的核壳结构的导电微粒((PS@Ni@Au)MPs). 随后将微粒均匀地涂敷在 PDMS 基板上, 使其形成致密且均匀排列的单层微粒导电薄膜. 之后, 将 PDMS 预聚物和固化剂的混合溶液旋涂于微粒薄膜表面, 在 180 °C 下加热进行固化. 新的 PDMS 涂层高度为导电微粒层的一半, 这样既可以使导电微粒与已固化的 PDMS 基板有更紧密的结合, 又不致影响其导电性(图 17(a, b)). 导电微粒单层在两个相互垂直的方向上表现出截然不同的拉伸导电性(图 17(c)). 当拉伸方向与微粒排列方向垂直时, 颗粒间会迅速分离使电阻剧烈增加, 此时, 在 0%~5% 的拉伸范围内 GF 可达 56.8(图 17(d)). 而当拉伸方向与微粒排列方向平行时, 导电微粒所组成的网络仍然可以在拉伸中保持较稳定的连接, 相应地, 电阻缓慢变化, 此时拉伸范围在 0%~30%, GF 约为 14.28(图 17(e)). 这种灵敏度各向异性的压阻式传感器, 为未来传感器提供了新的发展方向.

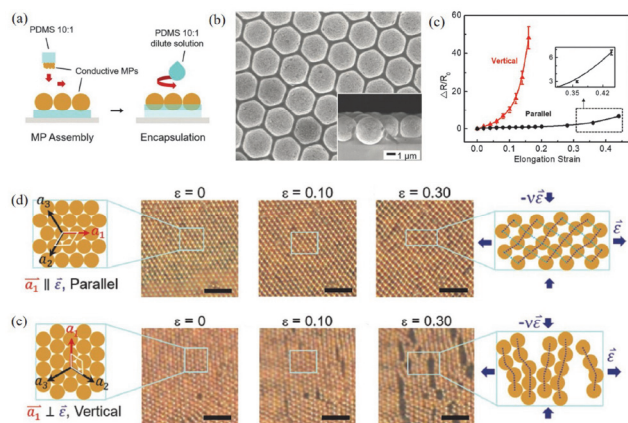


图 17 无电沉积法制备压阻型柔性传感器^[80]. (a)制备流程示意图; (b) SEM 图片; (c)电阻变化率随拉伸应变的变化曲线; (d, e)拉伸时的结构变化示意图

Figure 17 Preparation of piezoresistive flexible sensors by electroless deposition^[80]. (a) Schematic of the preparation process; (b) SEM images; (c) resistance change rate as a function of applied strain; (d, e) schematic of the structural change under stretching

Zhu 等^[81]采用静电纺丝的方法制备含银纳米线 (silver nanowires, AgNWs)、石墨烯(graphene, GR)、聚酰胺纳米纤维(polyamide nanofibers, PANFs)的分层纳米导电网络,并用于柔性压力传感器(图 18(a)). 该传感器具有良好的可卷曲性与可扭转性(图 18(b)). 研究人员采用真空过滤法制备基于 AgNWs 和 PANFs 的电极,利用静电纺丝制备 AgNWs/GR/PANFs 纳米导电网络,作为压力传感器的敏感层(图 18(c~e)). 均匀分散在 PANFs 中的 AgNWs 提供了可靠的导电网络,GR 作为 AgNWs 中间的桥梁,提供了更好的稳定性以及更高的灵敏度, PANFs 作为支撑骨架材料,用于保护压力之下的导电网络不被破坏. 正如前文中提到的,在施加压力不断增大的过程中,导电网络的接触更加紧密,电流也随之增大(图 18(f)). 该分层结构的压力传感器灵敏度可达 134 kPa^{-1} (压力响应范围 $0 \sim 1.5 \text{ kPa}$),并具有 3.7 Pa 的最低检测限和 75 kPa 左右的最大测量范围,在生理信号检测与压力空间分布检测中得到了良好的应用.

多种基于液相的制备策略为压阻式传感器的设计与开发带来了新的活力. 由于具有制备过程简单、导电材料选择广泛、所制备的传感器性能优异等优势,使溶液法的制备策略受到越来越多的关注. 表 1 对几种优异的溶液法制备压阻式传感器的性能进行了总结.

5 总结与展望

本文对柔性压阻式传感器的工作原理、性能指标及组成材料进行了介绍,总结了近年来利用各种溶液法制备柔性压阻式传感器的研究进展. 研究者们将溶液法如共混、喷涂、刮涂、旋涂、层层自组装、丝网印刷、直写打印、无电沉积、静电纺丝等制备方法与传感器的结构设计紧密结合起来,利用二维层状结构、三维网状结

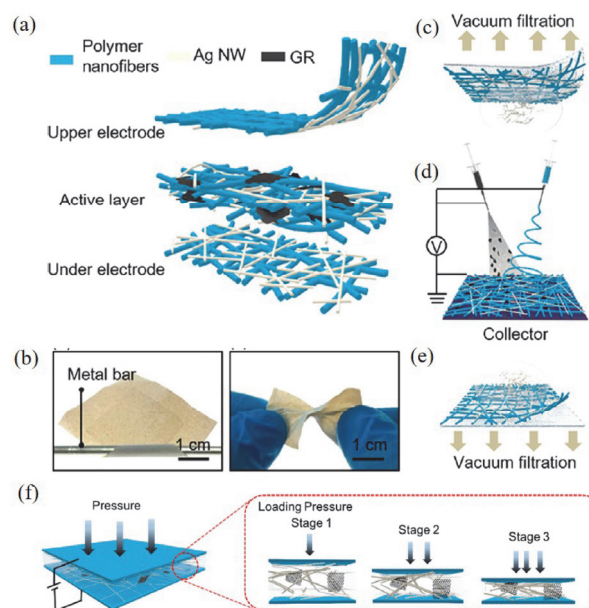


图 18 静电纺丝法制备基于压力的压阻型柔性传感器^[81]. (a) AgNWs/GR/PANFs 纳米网络结构示意图; (b)基于 AgNWs/GR/PANFs 的传感器照片; (c~e)传感器电极以及传感器敏感层制备示意图; (f)传感器工作机制

Figure 18 Preparation of pressure-based piezoresistive flexible sensors by electrostatic spinning^[81]. (a) Structure diagram of AgNWs/GR/PANFs nano-network; (b) images of AgNWs/GR/PANFs sensor; (c~e) schematic of preparation for electrode and sensitive layer of sensor; (f) the working mechanism of the sensor

构、厚度梯度结构、基于裂纹的结构等特殊设计来提高柔性压阻式传感器的工作范围、灵敏度及其循环稳定性. 另外,很多压阻式传感器除了可以对拉伸和压力变化进行检测以外,还具有灵敏度可调节、自修复、可回收、绿色环保等多重优势. 图案化、小型化、阵列化的传感器设计更加拓展了压阻式传感器在触觉感知和人机交互等方面的应用.

对于柔性传感器而言,除了传感性能的提升,保证穿戴的舒适性以及安全性也是至关重要的^[82-84]. 柔性传感器需要具备良好的柔韧性,能大面积贴合人体的形态,不影响正常活动,在长期穿戴、剧烈运动下其性能都不受影响. 早期的柔性可穿戴纺织技术是将电子传感器件简单粘贴或缝合在服装上,无法满足美观轻便的要求. 现阶段可以利用微电子技术缩小电子元件体积,通过镀膜、印刷等方式将其与柔性基板结合,使其便于隐藏在服装之中,保证了穿戴的舒适性.

智能纺织品中的电子器件采用柔性的导电材料连接,可以有效避免刚性的金属导线在穿戴过程中反复受到力的拉伸和剪切时断开导致带来安全隐患. 除了连接方式的改变,对柔性传感器本身也提出了较高要求. 如具有良好的拉伸、回弹、弯曲等力学性能,耐压、耐磨、耐冲击等特性,以保证在受外界力发生形变的时候不会发生层裂或整体失效的情况,进而提高安全性能^[85-86].

表1 基于不同溶液法制备的传感器性能比较

Table 1 Comparison of performance index with sensors based on different solution-processed methods

Methods	Conductive materials	Sensitivity (GF)	Range	Linearity	Response time	Cyclic stability	Ref.
co-blend	MWCNTs	0.34 kPa ⁻¹ (10~100 kPa)	0~100 kPa	R ² =0.998 (10~100 kPa)	48 ms (0~20 kPa)	1000 cycles (0~100 kPa)	[34]
Consecutive batch deposition (CBD)	AuNPs	126 (0%~0.63%)	0%~0.63%	Not known	16.1 ms	2000 bending cycles	[79]
Spin coating	AgNPs	10 (0%~24%) 71 (24%~32%), 550 (32%~36%)	0%~36%	Three consecutive linearity region	125 ms	Not known	[47]
Drop casting	CNTs	161 ($\varepsilon < 2\%$), 9.8 ($2\% < \varepsilon < 15\%$), 0.58 ($\varepsilon > 15\%$)	0%~150%	Not known	Not known	100,000 cycles ($\varepsilon = 60\%$), 20,000 cycles ($\varepsilon = 100\%$)	[52]
Bar coating	Graphite	522.6 (50%)	0%~50%	Not known	Not known	Not known	[26]
Spray coating	MXene	151.4 kPa ⁻¹ (0~4.7 kPa), 33.8 kPa ⁻¹ (>4.7 kPa)	0~15 kPa	Two consecutive linearity region	<130 ms	10,000 cycles (0~3.36 kPa)	[54]
Screen printing	MXene-AgNWs-Nano-composite	220.8 (0%~5%), 560.5 (5%~27%), 930.5 (27%~53%), 1933.3 (53%~62%)	0%~62%	0.97 (0%~5%), 0.99 (5%~62%)	1.8 s	1000 cycles (0%~15%)	[31]
LbL assembly	AuNPs	17 (0%~3%)	0%~3%	Linearity (0%~3%)	Not known	Not known	[57]
LbL assembly	MXene	22.5 (40%)	0%~20%	Not known	Not known	2000 cycles (0%~20%)	[58]
DIW	AgNPs	≈10 (1%~5%) ≈53 (20%~30%)	0%~30%	Not known	Not known	Not known	[72]
DIW	Graphite	536.61 (0.32%~0.62%)	-0.6%~0.6%	Three consecutive linearity region	110 ms	10,000 cycles (-0.32%~0%, 0%~0.32%)	[66]
Electroless deposition	(PS@Ni@Au) MPs	56.8 (0%~5%) 14.28 (0%~40%)	0%~42%	Not known	Not known	2500 cycles (0%~15%)	[80]
Electrostatic spinning	AgNWs/GR	134 kPa ⁻¹ (0~1.5 kPa)	3.7 Pa~75 kPa	Three consecutive linearity region	<20 ms	8000 cycles (0~2 kPa)	[81]
Solvent evaporation	Ionic liquid	3.25 (0%~200%)	0%~200%	Linearity	Not known	22,503 cycles (0%~100%)	[75]

尽管如此,目前压阻式传感器灵敏度、检测范围、稳定性以及线性度和响应时间等性能指标还需要进一步提升,在智能场景中的应用仍存在许多挑战。

(1)目前的柔性压阻式传感器对于微弱的应变或者压力的检测依然不够敏感,同时对于超大拉伸或压力下的敏感性也不足。研究者需要深刻理解传感机理、选择合适的材料、增强导电材料与弹性体的结合度,设计合理的传感器结构。这是解决压阻式传感器线性度差、迟滞性大的关键所在。

(2)如何利用溶液法实现具有高度阵列化且输出信号稳定的传感系统,也是研究者们需要解决的难题。

(3)压阻式传感器需要持续不断的外部供电才能正常工作,自供电性能或者柔性储能器件的进一步开发有助于解决这个问题。

总的来说,简单高效地制备力学和电学性能优异、

可图案化、安全无毒、低功耗且可回收的压阻式传感器元件及其阵列,使之能广泛应用于医疗健康、人工智能、可穿戴电子设备等方面,将成为这一领域未来发展的前进方向。

作者简介



王雨柔,本科毕业于中国海洋大学材料科学与工程学院,现为南开大学材料科学与工程学院硕士研究生。导师朱剑教

授, 主要研究方向为低维纳米材料的可控制备及其在柔性纳米电子器件中的应用。



尹君, 南开大学材料科学与工程学院讲师。2019 年于清华大学物理系获得博士学位, 后在南开大学任教, 研究方向包括二维电子材料和二维半导体, 以及基于二维材料的光电器件或光电探测器的机理研究。



朱剑, 南开大学材料科学与工程学院教授。2013 年于美国密歇根大学安娜堡分校的化学工程专业获得博士学位, 之后在西北大学材料科学与工程系进行博士后研究。2017 年入选国家级青年人才项目, 并受聘于南开大学材料科学与工程学院。主要研究方向为纳米材料的合成和组装, 并探索其在高性能复合材料、信息器件及能源器件方面的应用。

References

- [1] Gao, Y. J.; Yu, L. T.; Yeo, J. C.; Lim, C. T. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1902133.
- [2] Lim, H. R.; Kim, H. S.; Qazi, R.; Kwon, Y. T.; Jeong, J. W.; Yeo, W. H. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1901924.
- [3] Wang, P. P.; Hu, M. M.; Wang, H.; Chen, Z.; Feng, Y. P.; Wang, J. Q.; Ling, W.; Huang, Y. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2001116.
- [4] Ilami, M.; Bagheri, H.; Ahmed, R.; Skowronek, E. O.; Marvi, H. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2003139.
- [5] Mishra, S.; Kim, Y. S.; Intarasirisawat, J.; Kwon, Y. T.; Lee, Y.; Mahmood, M.; Lim, H. R.; Herbert, R.; Yu, K. J.; Ang, C. S.; Yeo, W. H. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, 1729.
- [6] Fu, X. Y.; Wang, L. L.; Zhao, L. J.; Yuan, Z. Y.; Zhang, Y. P.; Wang, D. Y.; Wang, D. P.; Li, J. Z.; Li, D. D.; Shulga, V.; Shen, G. Z.; Han, W. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2010533.
- [7] Bian, Y. S.; Liu, K.; Guo, Y. L.; Liu, Y. Q. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 848 (in Chinese). (边洋爽, 刘凯, 郭云龙, 刘云圻, 化学学报, **2020**, *78*, 848.)
- [8] Qian, X.; Su, M.; Li, F. Y.; Song, Y. L. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 565 (in Chinese). (钱鑫, 苏萌, 李风煜, 宋延林, 化学学报, **2016**, *74*, 565.)
- [9] Xiang, L.; Zeng, X. W.; Xia, F.; Jin, W. L.; Liu, Y. D.; Hu, Y. F. *ACS Nano* **2020**, *14*, 6449.
- [10] Tu, J. B.; Torrente-Rodriguez, R. M.; Wang, M. Q.; Gao, W. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1906713.
- [11] Xu, K. C.; Lu, Y. Y.; Takei, K. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2007436.
- [12] Chen, P.; Sun, X. M.; Peng, H. S. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2001287.
- [13] Son, D.; Lee, J.; Qiao, S.; Ghaffari, R.; Kim, J.; Lee, J. E.; Song, C.; Kim, S. J.; Lee, D. J.; Jun, S. W.; Yang, S.; Park, M.; Shin, J.; Do, K.; Lee, M.; Kang, K.; Hwang, C. S.; Lu, N. S.; Hyeon, T.; Kim, D. H. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 397.
- [14] Yang, T. T.; Xie, D.; Li, Z. H.; Zhu, H. W. *Mater. Sci. Eng., R* **2017**, *115*, 1.
- [15] Zhao, Y. C.; Gao, S. H.; Zhang, X.; Huo, W. X.; Xu, H.; Chen, C.; Li, J.; Xu, K. X.; Huang, X. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2001553.
- [16] Su, Q.; Huang, X.; Zhang, Y. B.; Zou, Q. *Microelectron. Eng.* **2020**, *231*, 111370.
- [17] Kang, D.; Pikhitsa, P. V.; Choi, Y. W.; Lee, C.; Shin, S. S.; Piao, L. F.; Park, B.; Suh, K. Y.; Kim, T. I.; Choi, M. *Nature* **2014**, *516*, 222.
- [18] Yin, R. Y.; Wang, D. P.; Zhao, S. F.; Lou, Z.; Shen, G. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2008936.
- [19] Hou, C.; Xu, Z. J.; Qiu, W.; Wu, R. H.; Wang, Y. N.; Xu, Q. C.; Liu, X. Y.; Guo, W. X. *Small* **2019**, *15*, 1805084.
- [20] Xu, Z. J.; Li, W. F.; Huang, J. N.; Liu, Q.; Guo, X.; Guo, W. X.; Liu, X. Y. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 19584.
- [21] Qiu, A. D.; Li, P. L.; Yang, Z. K.; Yao, Y.; Lee, I.; Ma, J. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1806306.
- [22] Segev-Bar, M.; Haick, H. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8366.
- [23] Gao, X. X.; Bian, G.; Zhu, J. J. *Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 12835.
- [24] Wu, H. G.; Liu, Q.; Du, W. C.; Li, C.; Shi, G. Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 3895.
- [25] Liu, Z. Y.; Wang, X. T.; Qi, D. P.; Xu, C.; Yu, J. C.; Liu, Y. Q.; Jiang, Y.; Liedberg, B.; Chen, X. D. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603328.
- [26] Amjadi, M.; Turan, M.; Clementson, C. P.; Sitti, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5618.
- [27] 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.
- [28] Ruth, S. R. A.; Feig, V. R.; Tran, H.; Bao, Z. N. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2003491.
- [29] Markvicka, E. J.; Bartlett, M. D.; Huang, X. N.; Majidi, C. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 618.
- [30] Xue, Z. G.; Song, H. L.; Rogers, J. A.; Zhang, Y. H.; Huang, Y. G. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1902254.
- [31] Li, F. C.; Liu, Y.; Shi, X. L.; Li, H. P.; Wang, C. H.; Zhang, Q.; Ma, R. J.; Liang, J. J. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 6176.
- [32] Amjadi, M.; Pichitpajongkit, A.; Lee, S.; Ryu, S.; Park, I. *ACS Nano* **2014**, *8*, 5154.
- [33] Zhou, Y. J.; Zhan, P. F.; Ren, M. N.; Zheng, G. Q.; Dai, K.; Mi, L. W.; Liu, C. T.; Shen, C. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 7405.
- [34] Ma, C.; Xu, D.; Huang, Y. C.; Wang, P. Q.; Huang, J.; Zhou, J. Y.; Liu, W. F.; Li, S. T.; Huang, Y.; Duan, X. F. *ACS Nano* **2020**, *14*, 12866.
- [35] Lee, Y.; Ahn, J. H. *ACS Nano* **2020**, *14*, 1220.
- [36] Oh, J.; Yang, J. C.; Kim, J. O.; Park, H.; Kwon, S. Y.; Lee, S.; Sim, J. Y.; Oh, H. W.; Kim, J.; Park, S. *ACS Nano* **2018**, *12*, 7546.
- [37] Zhang, Y. P.; Wang, L. L.; Zhao, L. J.; Wang, K.; Zheng, Y. Q.; Yuan, Z. Y.; Wang, D. Y.; Fu, X. Y.; Shen, G. Z.; Han, W. *Adv. Mater.* **2021**, 2007890.
- [38] Oh, J. Y.; Son, D.; Katsumata, T.; Lee, Y.; Kim, Y.; Lopez, J.; Wu, H. C.; Kang, J.; Park, J.; Gu, X. D.; Mun, J.; Wang, N. G. J.; Yin, Y. K.; Cai, W.; Yun, Y. J.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. N. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav3097.
- [39] Xu, K. C.; Fujita, Y.; Lu, Y. Y.; Honda, S.; Shiomi, M.; Arie, T.; Akita, S.; Takei, K. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2008701.
- [40] Kim, D. C.; Shim, H. J.; Lee, W.; Koo, J. H.; Kim, D. H. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1902743.
- [41] Wang, B. H.; Facchetti, A. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901408.
- [42] Ye, Y. H.; Zhang, Y. F.; Chen, Y.; Han, X. S.; Jiang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2003430.
- [43] Wu, Z. X.; Yang, X.; Wu, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 2128.
- [44] Feng, P. D.; Ji, H. J.; Zhang, L.; Luo, X.; Leng, X. S.; He, P.; Feng, H. H.; Zhang, J. H.; Ma, X.; Zhao, W. W. *Nanotechnology* **2019**, *30*, 185501.
- [45] Liu, H.; Chen, X. Y.; Zheng, Y. J.; Zhang, D. B.; Zhao, Y.; Wang, C. F.; Pan, C. F.; Liu, C. T.; Shen, C. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2008006.
- [46] Zhou, X. Z.; Zhang, X.; Zhao, H. X.; Krishnan, B. P.; Cui, J. X. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2003533.
- [47] Li, H.; Zhang, J. J.; Chen, J.; Luo, Z. B.; Zhang, J. Y.; Alhandarish, Y.; Liu, Q. H.; Tang, W.; Wang, L. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 4639.
- [48] Hempel, M.; Nezich, D.; Kong, J.; Hofmann, M. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5714.
- [49] Nie, B. B.; Li, X. M.; Shao, J. Y.; Li, X.; Tian, H. M.; Wang, D. R.; Zhang, Q.; Lu, B. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 40681.
- [50] Wang, S.; Fang, Y. L.; He, H.; Zhang, L.; Li, C. A.; Ouyang, J. Y.

- Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2007495.
- [51] Lee, J.; Kim, S.; Lee, J.; Yang, D.; Park, B. C.; Ryu, S.; Park, I. *Nanoscale* **2014**, *6*, 11932.
- [52] Liu, Z. Y.; Qi, D. P.; Guo, P. Z.; Liu, Y.; Zhu, B. W.; Yang, H.; Liu, Y. Q.; Li, B.; Zhang, C. G.; Yu, J. C.; Liedberg, B.; Chen, X. D. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6230.
- [53] Lee, S.; Pharr, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116*, 9251.
- [54] Cheng, Y. F.; Ma, Y. A.; 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*, 2145.
- [55] Wang, Z.; Kang, Y.; Zhao, S. C.; Zhu, J. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1806480.
- [56] Richardson, J. J.; Bjornmalm, M.; Caruso, F. *Science* **2015**, *348*, aaa2491.
- [57] Vossmeier, T.; Stolte, C.; Ijeh, M.; Kornowski, A.; Weller, H. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1611.
- [58] An, H. S.; Habib, T.; Shah, S.; Gao, H. L.; Radovic, M.; Green, M. J.; Lutkenhaus, J. L. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, aag0118.
- [59] Mo, L. X.; Guo, Z. X.; Yang, L.; Zhang, Q. Q.; Fang, Y.; Xin, Z. Q.; Chen, Z.; Hu, K.; Han, L.; Li, L. H. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20*, 2124.
- [60] Song, Y.; Kim, D.; Kang, S.; Ko, Y.; Ko, J.; Huh, J.; Ko, Y.; Lee, S. W.; Cho, J. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1806584.
- [61] Lee, S.; Song, Y.; Ko, Y.; Ko, Y.; Ko, J.; Kwon, C. H.; Huh, J.; Kim, S. W.; Yeom, B.; Cho, J. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906460.
- [62] Zhou, N. J.; Liu, C. Y.; Lewis, J. A.; Ham, D. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605198.
- [63] Li, J. M.; Xu, H.; Zhang, Z. A.; Hao, Y. F.; Wang, H. J.; Huang, X. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1905024.
- [64] Sun, H. Y.; Han, Z. Y.; Willenbacher, N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 38092.
- [65] Liu, H. D.; Zhang, H. J.; Han, W. Q.; Lin, H. J.; Li, R. Z.; Zhu, J. X.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2004782.
- [66] Liao, X. Q.; Liao, Q. L.; Yan, X. Q.; Liang, Q. J.; Si, H. N.; Li, M. H.; Wu, H. L.; Cao, S. Y.; Zhang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2395.
- [67] Kang, Y.; Wang, G. Q.; Zhao, S. C.; Li, J. Y.; Di, L.; Feng, Y.; Yin, J.; Zhu, J. *Small* **2020**, *16*, 2004782.
- [68] Agarwala, S.; Goh, G. L.; Le, T. S. D.; An, J. N.; Peh, Z. K.; Yeong, W. Y.; Kim, Y. J. *ACS Sens.* **2019**, *4*, 218.
- [69] Jambhulkar, S.; Xu, W. H.; Ravichandran, D.; Prakash, J.; Kannan, A. N. M.; Song, K. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 3199.
- [70] Zhou, N. J.; Bekenstein, Y.; Eisler, C. N.; Zhang, D. D.; Schwartzberg, A. M.; Yang, P. D.; Alivisatos, A. P.; Lewis, J. A. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, aav8141.
- [71] Barmakos, D.; Tsamis, C.; Kaltsas, G. *Microelectron. Eng.* **2020**, *225*, 111266.
- [72] Lee, H.; Lee, J.; Seong, B.; Jang, H. S.; Byun, D. *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3*, 1700228.
- [73] Kim, J. Y.; Ji, S.; Jung, S.; Ryu, B. H.; Kim, H. S.; Lee, S. S.; Choi, Y.; Jeong, S. *Nanoscale* **2017**, *9*, 11035.
- [74] Lee, J.; Pyo, S.; Kwon, D. S.; Jo, E.; Kim, W.; Kim, J. *Small* **2019**, *15*, e1805120.
- [75] Miao, W. N.; Wang, D. Y.; Liu, Z. M.; Tang, J. Y.; Zhu, Z. P.; Wang, C.; Liu, H.; Wen, L.; Zheng, S.; Tian, Y.; Jiang, L. *ACS Nano* **2019**, *13*, 3225.
- [76] Yan, C. Y.; Wang, J. X.; Kang, W. B.; Cui, M. Q.; Wang, X.; Foo, C. Y.; Chee, K. J.; Lee, P. S. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2022.
- [77] Yu, L.; Parker, S.; Xuan, H. F.; Zhang, Y. J.; Jiang, S.; Tousi, M.; Manteghi, M.; Wang, A. B.; Jia, X. T. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908915.
- [78] Huang, S. Y.; Zhang, B. C.; Shao, Z. B.; He, L.; Zhang, Q.; Jie, J. S.; Zhang, X. H. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 2478.
- [79] Huang, C. B.; Yao, Y. F.; Montes-Garcia, V.; Stoeckel, M. A.; Von Holst, M.; Ciesielski, A.; Samori, P. *Small* **2021**, *17*, e2007593.
- [80] Hwang, H.; Kim, Y.; Park, J. H.; Jeong, U. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908514.
- [81] Li, X.; Fan, Y. J.; Li, H. Y.; Cao, J. W.; Xiao, Y. C.; Wang, Y.; Liang, F.; Wang, H. L.; Jiang, Y.; Wang, Z. L.; Zhu, G. *ACS Nano* **2020**, *14*, 9605.
- [82] Han, S. T.; Peng, H. Y.; Sun, Q. J.; Venkatesh, S.; Chung, K. S.; Lau, S. C.; Zhou, Y.; Roy, V. A. L. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700375.
- [83] Wang, C. Y.; Xia, K. L.; Wang, H. M.; Liang, X. P.; Yin, Z.; Zhang, Y. Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1801072.
- [84] Li, S.; Zhang, Y.; Wang, Y. L.; Xia, K. L.; Yin, Z.; Wang, H. M.; Zhang, M. C.; Liang, X. P.; Lu, H. J.; Zhu, M. J.; Wang, H. M.; Shen, X. Y.; Zhang, Y. Y. *InfoMat* **2020**, *2*, 184.
- [85] 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. *Nature Mater.* **2010**, *9*, 859.
- [86] Pang, C.; Lee, G. Y.; Kim, T.; Kim, S. M.; Kim, H. N.; Ahn, S. H.; Suh, K. Y. *Nature Mater.* **2012**, *11*, 795.

(Cheng, B.)