

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180805707

静电纺纳米纤维柔性应变传感器的研究现状

闫涛¹, 潘志娟^{1,2}

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021;

2. 苏州大学 现代丝绸国家工程实验室, 江苏 苏州 215123)

摘要 为系统分析静电纺纳米纤维应变传感器的设计方法和材料种类对传感性能的影响,进一步明晰其传感机制,综述了碳纳米纤维、聚偏二氟乙烯和聚氨酯纳米纤维基柔性应变传感器的制备方法,比较了这些传感器的敏感系数、应变范围及稳定性等的优势与缺陷,介绍了静电纺纳米纤维材料应变传感器在人体运动、生命健康监测等领域的应用现状和发展趋势。最后提出传感器基体的应变能力及恢复性对其应变范围及稳定性具有决定性影响,其基体形成的导电网络结构在应变过程中易发生结构损伤,且初始电阻越小,基体及导电网络的有效应变范围越大,传感器的性能越好,认为未来开发具有高应变范围、灵敏性及稳定性的静电纺纳米纤维基应变传感器将是一个重要发展方向。

关键词 静电纺丝; 纳米纤维; 应变传感器; 碳纳米纤维; 聚偏二氟乙烯纳米纤维; 聚氨酯纳米纤维

中图分类号: TM 242 文献标志码: A

Research status of flexible strain sensor based on electrospun nanofibers

YAN Tao¹, PAN Zhijuan^{1,2}

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China;

2. National Engineering Laboratory for Modern Silk, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract In order to systematically analyze the effect of design methods and material types of electrospun nanofiber strain sensors on the sensing performance, and further clarify the sensing mechanism thereof, the preparation methods of strain sensors based on carbon nanofibers, polyvinylidene fluoride and polyurethane were described, and the advantages and defects of these strain sensors were compared in terms of gauge factor, strain range, stability, and so on. The research status and development trend of electrospun nanofiber strain sensors in human body movement and health monitoring were introduced. The results indicate that the strain capacity and recovery of the sensor matrix greatly influence the strain range and stability of the sensor. The structure of conductive network formed by the conductive matrix is prone to structural damage during the strain process, and the smaller the initial resistance, the larger the effective strain range of the matrix and the conductive network, and the better the performance of the sensor. The development of electrospun nanofiber strain sensors with high strain range, sensitivity and stability is an important goal in the future.

Keywords electrospinning; nanofiber; strain sensor; carbon nanofiber; polyvinylidene fluoride nanofiber; polyurethane nanofiber

应变传感器是基于将物体受力所产生的形变转换成电学性能变化的一种器件或装置。随着工业生产自动化水平的不断提高,全球应变传感器的市场规模不断扩大,然而传统的基于金属及半导体材料

的应变传感器通常呈现出较低的敏感度、韧性和应变范围^[1-2],难以满足在高应变领域的需求,因此,柔性应变传感器的开发问题急需解决。

近二十年来,随着纳米材料的不断发展,其在应

收稿日期: 2018-08-23 修回日期: 2018-09-25

基金项目: 南通市科技计划项目(GY12016025); 江苏省研究生科研创新计划项目(KYCX17-4985)

第一作者简介: 闫涛(1990—),男,博士生。主要研究方向为纺织材料与纺织品设计。

通信作者: 潘志娟, E-mail: zhjpan@suda.edu.cn。

变传感方面的应用逐渐引起了人们的关注,常用的纳米材料主要有石墨烯、碳纳米管(CNT)、纳米银线等^[3-5],但由于高成本及复杂的制备工艺限制了纳米材料的进一步发展。纳米纤维具有成本低、尺寸小、比表面积大等优势,已经成为应变传感领域的研究热点,可广泛应用于防护、过滤、健康监测、能源收集等领域^[6]。静电纺丝是一种简单高效地制备纳米纤维的方法,适用于多种聚合物及其复合材料,对纳米纤维的结构与性能可控性强,利用静电纺纳米纤维开发具有高柔性、高敏感性的应变传感器具有较大的发展前景^[7]。

利用纳米纤维开发应变传感器主要从 3 个方向出发:基于纳米纤维自身的导电性或压电性能,例如碳纳米纤维(CNFs)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚吡咯纳米纤维等;利用超声、喷涂、聚合等方法将导电纳米材料包覆于纳米纤维表面;将导电纳米材料均匀混合到聚合物中制备匀质性的复合纳米纤维,所用的导电纳米材料主要有石墨烯、CNT、聚苯胺(PANI)、纳米银颗粒等。在传感器设计上,纳米纤维导电材料通常与聚合物复合以保证传感器的柔韧性和稳定性。柔性基体可很好地保护纳米结构并提高纳米材料间的界面接触,主要的基体材料有热塑性聚氨酯(TPU)^[8]、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[9]、聚丙烯(PP)^[10]、环氧树脂^[11]等。纳米纤维在聚合物中的状态主要有 3 种形式:将纳米纤维均匀分散到聚合物中,再进行铸模或螺杆挤压设计应变传感器;将纳米纤维膜嵌入聚合物中形成三明治结构;直接利用纳米纤维膜自身设计应变传感器。

本文主要从纳米纤维的类型出发,对不同的应变传感器制备方法及纳米纤维对传感器的应变范围、稳定性、敏感度等性能的影响进行综合分析比较,综述了利用静电纺纳米纤维制备柔性应变传感器的研究现状,并对纳米纤维基应变传感器的发展趋势进行了展望,以期对纳米纤维在柔性传感器中的应用提供参考。

1 碳纳米纤维应变传感器

碳纳米纤维(CNFs)是一种简单易得的导电纳米材料,由于 CNFs 质量轻、长径比大,并且具有优异的电、热及力学性能,与 CNTs 和石墨烯相比,具有更低的生产成本及更好的分散性,是设计高性能应变传感器的优异填充材料。碳纳米纤维可通过以下几种方法制得:对聚丙烯腈溶液、纤维素溶液或丝素溶液通过静电纺丝后,再进行预氧化、炭化处理;通过气相生长法直接获得。其中静电纺丝因能够大

量制备高质量的 CNFs 而被广泛使用。

在应变过程中,纳米纤维的结构变化可引起纳米纤维自身及其导电纳米填料形成的导电网络结构的变化,从而使传感器自身电阻发生变化。传感器灵敏度可通过敏感系数(G_F)进行表征^[12]。

$$G_F = (\Delta R/R_0) / \varepsilon$$

式中: ΔR 为电阻变化量, Ω ; R_0 为原始电阻, Ω ; ε 为应变率,%。

均匀混合是一种简单设计 CNFs 基应变传感器的方法。Paleo 等^[13]通过双螺杆挤压成型方法制备 PP/CNFs 应变传感器,并利用四点弯曲法测试其敏感性能。结果发现,该传感器不但应变范围小,且敏感系数值仅为 2.4,与金属和半导体应变传感器相当,限制了其在高应变领域的应用。为提高敏感性能,通过高弹性聚丙烯/CNFs 复合材料设计的传感器的应变范围显著提高^[14],在 100% 的应变下,敏感系数值达到 100,但传感的稳定性差。二者比较发现,聚合物基体材料的选择对传感器的性能具有较大影响,开发具有高应变范围及敏感性的同时,提高传感器的稳定性至关重要。采用聚氯乙烯/CNFs 制备的应变传感器展现出优异的性能,其在保持高灵敏度(42.6)和应变范围(50%)的同时,具有很好的重复性和可逆性,且对微小应变具有较高的灵敏度^[15]。

海绵多孔结构 CNFs 柔性基是设计高性能应变传感器的一个重要发展方向。Xu 等^[16]利用静电纺丝法分别制备了聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)纳米纤维膜,再通过等离子体及高速搅拌机处理后,将二者混合到聚乙烯醇(PVA)水溶液中,最后将静电纺 PAN 纳米纤维炭化后加入上述混合物中,并对其冻干处理获得 3-D 导电海绵,在该材料进行 230 °C 热处理后制备得到压敏应变传感器,探讨了 CNFs 含量对传感器性能的影响。这种具有高压应变范围及恢复性的材料的电导率随 CNFs 含量的增加而增加,敏感系数值先增加后减小,在 CNFs 与 PAN/PI 的质量比为 1:3 时,传感器可经受 50% 的压缩应变,并有优异的回复性和稳定性,但其敏感系数值低于 10,且不能用于监测牵伸应变。为开发能够经受高牵伸的应变材料,Wu 等^[17]将棕糖与 CNFs 混合,再与聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合,最后用水浸泡去除棕糖形成多孔 PDMS/CNFs 纳米复合材料。利用该材料设计的应变传感器在 30% 牵伸应变下展现出优异的稳定性、灵敏性,同时其应变-相对电阻变化曲线具有较好的线性关系;此外研究还发现,随着 CNFs 含量的增加,复合材料的电导率增加,但传感器的敏感系数值呈下降趋势,在 50% 应

变, CNFs 质量分数为 0.1% 时, 传感器的 G_F 值为 22.3。

具有三明治结构的柔性应变传感器展现出优异的性能。Ding 等^[18] 将静电纺 PAN 纳米纤维膜炭化后切割成各种形状, 并嵌入到 TPU 基体中制备应变传感器, 这种传感器的应变范围较大(300%), 且在 100% 的应变下展现出卓越的稳定性, 但该传感器的敏感系数低, 敏感系数值随应变的增大而增大, 同时由于 CNFs 膜结构的稳定性, 该传感器很难检测到微弱的形变。为实现对微小应变的精确监测, Wang 等^[19] 将静电纺丝素纳米纤维膜进行炭化处理嵌入到 PDMS 基体中, 设计出柔性、透明的压敏传感器, 讨论了纳米纤维膜厚度对传感器性能的影响。结果表明, 该传感器的敏感系数随纳米纤维膜厚度的增加而减小, 能够监测到 34.47 kPa^{-1} 的压力变化, 同时具有快速响应(16.7 ms) 及优异的稳定性。

YAN 等^[20] 利用 CNFs 纱及其织物设计应变传感器。首先利用碳/石墨烯复合纳米纤维纱与 TPU 复合设计应变传感器, 主要研究了纱线根数及 TPU 基体厚度对传感器性能的影响。结果发现, 传感器的敏感系数随纱线根数的增加而减小, 但是稳定性增强; 随基体厚度的增加, 传感器的稳定性也增加。在 4 根纱线并列、基体厚度为 $185 \mu\text{m}$ 时, 传感器的敏感系数值为 403, 且具有优异的稳定性, 但是其最大牵伸应变仅为 2%, 应变-相对电阻变化曲线的线性关系较差。为提高应变范围, 织造了以 CNFs 纱为纬纱的织物, 讨论了纬纱密度及基体厚度对传感器性能的影响。结果发现, 随纬纱密度的增加, 织物结构的覆盖率增加, 传感器的应变范围减小; 敏感系数随传感器厚度的增加先增加后减小, 其最大应变范围达到 12%, 且线性拟合系数达到 0.993, 其最大敏感系数值为 $77.3^{[21]}$ 。

CNFs 也可用于监测建筑物结构的健康状态。例如, Dalla 等^[22] 将 CNFs/多壁碳纳米管(CNTs) 混合到水泥浆料中用于检测混凝土基体的结构状态, 主要讨论了应变与结构损伤导致电阻变化之间的关系, 这可为建筑物结构的安全性提供有效地预警措施。

综上所述, 由于 CNFs 自身的应变能力低, 由其制备同时具有高应变及高敏感性的应变传感器仍存在很多挑战。考虑到 CNFs 膜的应变范围, 高取向的纳米纤维膜或与其他导电纳米材料复合有利于提高传感器的应变范围, 同时保持传感器的高敏感性。

2 聚偏二氟乙烯纳米纤维应变传感器

静电纺丝过程可使 PVDF 中的 β 晶型结构比例

显著提高, 压电性能增强, 具有压电效应的 PVDF 纳米纤维无需进一步极化处理, 可直接组装成高性能压电器件, 故 PVDF 纳米纤维基应变传感器具有设计方法简单、流程短、成本低等优点。

纯 PVDF 纳米纤维可作为压电材料制备三明治结构应变传感器。Wang 等^[23] 将静电纺 PVDF 纳米纤维膜与 PDMS/纳米银线电极组合制备压电传感器, 研究了不同压力及频率下传感器的信号强度。结果表明, 压力的大小与感应强度具有优异的线性关系, 同时该传感器可检测声带震动等微小的形变, 但是其敏感系数较低。为获得更高的敏感度, Li 等^[24] 将 PVDF 纳米纤维膜夹在 2 个 PVDF/石墨烯电极膜之间, 由于活性层和电极层材料都具有高压电活性的 β 晶型结构, 该传感器在压力与输出功率之间呈现高的线性关系, 且具有优异的稳定性; 同时该器件最大开路电压、短路电流和功率密度分别达到 46 V、18 μA 和 $18.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。为进一步提高敏感度及实用性, 开发超薄 PVDF 纳米纤维膜与柔性基体复合形成三明治结构应变传感器成为一种有效的方法^[25], 其能够感知 $1 \mu\text{m}$ 的微小形变, 且在拉伸(30%) 及折叠(180°) 过程中展现出良好的稳定性; 同时该传感器厚度低于 $100 \mu\text{m}$, 能够贴附于人体皮肤表面监测小于 $10 \mu\text{m}$ 的应变。这种由 PVDF 纳米纤维设计的应变传感器能够附着于手套上, 通过人体手指的运动成功地控制机器人手指的弯曲形态^[26], 这为该类型传感器的实际应用奠定了基础。

更多的研究者利用 PVDF 复合纳米纤维设计柔性压敏应变传感器。核-鞘结构是一种重要的复合形式。Sharma 等^[27] 利用聚(3,4-乙炔二氧噻吩)(PEDOT) 作芯层, PVDF 作鞘层, 通过静电纺丝制备高取向的复合纳米纤维, 并设计压力传感器。结果发现基于核-鞘结构纳米纤维传感器的信号强度是纯 PVDF 纳米纤维的 4.5 倍, 敏感度是普通薄膜结构的 40 倍, 这表明利用 PVDF 复合纳米纤维设计应变传感器具有更加优异的发展前景。例如, 基于 PDMS 离子凝胶/PVDF 芯鞘结构纳米纤维膜设计的压力应变传感器在 10 Pa 至 1.5 kPa 的低压范围内, 传感器能够提供 0.43 kPa^{-1} 的高灵敏度, 同时能够忍受 60% 的压缩应变^[28]。

通过掺杂、包覆等方法也可有效提高 PVDF 基应变传感器的性能。例如, 基于 Ce^{3+} 掺杂静电纺 PVDF/石墨烯复合纳米纤维开发的柔性超灵敏应变传感器能够在 6.6 kPa 的压力作用下, 输出电压及功率分别达到 11 V、6.8 μW , 并且在极低的压力(2 Pa) 下也可实现超高的灵敏度, 有效检测微小的外部压力^[29]。Yu 等^[30] 通过原位聚合法在静电纺 PVDF 纳

米纤维表面形成一层 PANI 导电层, 研究不同程度的拉伸及压缩应变对传感器性能的影响。结果表明, 该传感器能够承受 110% 的拉伸形变, 是普通 PANI/PVDF 非织造布的 2.6 倍; 同时该传感器在 85% 应变下具有高线性响应性, 在 22% 的牵伸应变及弯曲条件下具有极佳的稳定性, 这为 PVDF 纳米纤维基高牵伸应变传感器的制备提供了新的思路。

传感器的设计需要考虑其后期的实用性, 为此, Zhou 等^[31] 利用 PEDOT 包覆的静电纺 PVDF 纳米纤维纱制备机织物, 并开发能够自供电的柔性应变传感器。该传感器显示出高的灵敏度、宽的压力范围、快速响应时间及耐久性。虽然这种 PVDF 复合材料传感器显示出优异的敏感性能, 能够对压缩形变实现实时监测, 但该传感器不能忍受大的牵伸形变。

3 聚氨酯纳米纤维应变传感器

聚氨酯(TPU) 纳米纤维具有优异的弹性及回复性, 是设计高应变传感器的优秀基体材料, 但是其导电性能差, 只能与其他高导电性纳米材料复合后制作应变传感器, 主要导电材料有石墨烯、CNT、PANI、聚吡咯(PPy) 等。赋予 TPU 纳米纤维导电性的常用方法有均匀混合法、包覆法和原位聚合等。与 CNFs 及 PVDF 基传感器相比, 该类传感器具有更加优异的应变性能。

CNTs 是一种常用的导电纳米材料, 通过超声包覆可显著提高 TPU 纳米纤维的电学性能。例如, Li 等^[32] 将 TPU 纳米纤维纱在 CNTs 分散体系中进行连续超声包覆处理, 再利用 PDMS 包覆复合纱; 纳米纤维纱在吸附 CNTs 后电导率显著提高, 该纱线易与聚合物和纺织品结合制作为应变传感器, 虽然该传感器具有优异的应变范围及稳定性, 但其敏感系数仅为 1.67。由以上结果可知, 在牵伸过程中, 具有管状细长结构的高导电性 CNTs 之间的接触电阻不易发生变化, 由其形成的导电网络结构较为稳定, 但导致传感器的敏感性差。

石墨烯不但具有高的导电性及力学性能, 且其片状结构易于实现与纳米纤维结合, 为其在应变传感器领域的应用奠定了基础。Hu 等^[33] 将静电纺 TPU 纳米纤维浸入氧化石墨烯(GO) 水溶液中, 并对超声后的复合膜进行化学还原处理, 获得一种高柔性、可拉伸的石墨烯/TPU 复合纳米纤维基应变传感器。结果表明, 该传感器的电阻随应变的增加而减小, 在应变达到 40% 时, 其电阻减小 25%。由于石墨烯层具有稳定的电化学性能, 这种石墨烯包覆技术为可拉伸石墨烯应变传感器提供一种有效的制

备方法。为进一步提高传感器的性能, Wang 等^[34] 利用相同的方法直接将石墨烯均匀地包覆到 TPU 纤维表面形成导电层, 制备出具有特殊三维导电网络的柔性应变传感器。这种特殊的分层导电网络结构及 TPU 的高弹性赋予传感器更高的灵敏度和应变范围, 在 10% 的应变下敏感系数值为 11, 在 100% 的应变下敏感系数值为 79, 同时具有良好的稳定性和快速响应。这种超声法可简单地实现石墨烯的有效包覆, 从而获得高性能应变传感器。

均匀混合法是一种更加简单的设计具有更大应变范围及敏感性的 TPU 纳米纤维基应变传感器的制备方法。Qi 等^[35] 利用静电纺丝方法获得 GO/PU 复合纳米纤维, 经等离子体处理后浸入 FeCl_3 中, 然后经干燥后浸入到 3- β -乙氧基噻吩单体溶液中, 最后通过无水乙醇清洗、真空干燥处理获得 GO/PU/PEDOT 复合纳米纤维膜, 将该膜与 PDMS 复合获得三明治结构应变传感器。结果表明, 该传感器不但能够监测不同的压力应变, 而且可对大的牵伸应变实现精确测量, 可感知 1 Pa ~ 20 kPa 及不同频率的压力变化和 0.5% ~ 550% 的牵伸应变, 压敏系数值为 20.6 kPa^{-1} ; 在 100% 牵伸应变范围内敏感系数值为 10.1, 在 100% ~ 400% 牵伸应变时敏感系数值为 34.8, 大于 400% 牵伸应变时敏感系数值为 193.2, 且都表现出优异的稳定性; 同时其适用于脉搏监测、语音识别等, 这种超薄的柔性应变传感器在可穿戴设备中具有广阔的应用前景。

PANI 是一种高导电性、易聚合的导电聚合物, 但是其弹性较差, 而高弹性的 TPU 可弥补 PANI 的不足, 与石墨烯及 CNT 相比, 这种高弹导电材料制备简单, 成本低, 且导电层不易脱落, 可赋予传感器优异的耐久性。例如, Tong 等^[36] 利用原位聚合法在高弹性静电纺 TPU 纳米纤维膜表面包覆一层 PANI, 并利用其设计应变传感器。该传感器可检测 0 ~ 160% 的应变。在 120% 应变内的敏感系数值为 6.7, 120% ~ 150% 应变时敏感系数值为 49.5, 且响应速度快, 稳定性好。此外, 该复合材料能在不同的温度下具有不同的导电率, 适用于温度检测。

PPy 是一种具有生物相容性的导电聚合物, 可用于生物、传感及储能材料。Kim 等^[37] 将 PPy 原位聚合在 TPU 纳米纤维膜上, 再利用 PDMS 包覆复合膜设计应变传感器, 研究了吡咯浓度和层数对传感器性能的影响。结果发现, 当 PPy 的浓度为 0.1 mol/L 并包覆 2 层 PDMS 时, 应变传感器的拉伸性能最好, 可监测人体关节在不同频率下的弯曲程度。

以上结果表明, TPU 纳米纤维易与导电纳米材料实现多种形式的有效结合, 在提高敏感性能的同

时,保持应变传感器优异的应变范围,这种高弹性材料在智能服装领域具有重大发展前景。

4 其他纳米纤维应变传感器

聚酰胺 6 (PA6) 及聚乳酸等纳米纤维材料也可应用于应变传感器的制备。Wang 等^[38]通过超声方法将 CNT 包覆于静电纺 PA6 纳米纤维上,并将其嵌入到 PVA 基体中,制备 CNT/PA6/PVA 导电复合材料应变传感器,研究 CNT 含量和 CNT/PA6 纳米纤维膜的嵌入层数对拉伸传感性能的影响。结果发现,随 CNT 含量及复合膜层数的增加,传感器的应变范围减小,在 CNT 质量分数为 11%、CNTs/PA6 纤维膜为 2 层时,制备的传感器具有更好的综合性能。虽然该传感器的应变范围超过 200%,但其敏感系数较低,且稳定性较差,这与 Li 等^[32]的研究结果相同。

Zhao 等^[39]利用聚乳酸、丝素纤维、胶原蛋白为原料,通过静电纺丝方法制备了复合纳米膜,再经过原位聚合 PPy 形成导电层,并将其夹持于 2 层未包覆 PPy 的复合纳米膜中间,形成三明治结构压力传感器。虽然该装置不适用于大的形变监测,但可灵敏地检测由硬币和手指敲击/按压引起的微小外部压力,且具有良好的稳定性,此外可实时监测手指/手臂弯曲、动脉脉搏、呼吸速率等人体健康监测。

由以上结果发现,设计同时拥有高敏感性、应变范围、稳定性,且在应变-相对电阻变化之间具有优异线性关系的静电纺纳米纤维基高性能柔性应变传感器,还需要进行更加深入的研究。

5 结语与展望

近年来,纳米纤维应变传感器因得到众多研究者的青睐而开始发展,静电纺纳米纤维的优异性能使传感器在尺寸、柔韧性以及可操作性上具有众多优势。与传统的金属与半导体材料相比,虽然静电纺纳米纤维应变传感器具有更加优异的灵敏度及延伸性,但在实际使用上还有较多的问题亟需解决。本文总结了目前传感器用纳米纤维的类型、应变传感器制备方法及其对传感器性能的影响:1) 基体的应变能力及恢复性越高,传感器的应变范围及稳定性越好;2) 当导电基体形成的导电网络结构在应变过程中易发生结构损伤且初始电阻越小时,传感器的敏感系数越高;3) 导电性复合纳米纤维自身的电阻越小、应变范围越大时,传感器的性能越好;4) 当包覆于纳米纤维表面的导电层有效应变范围大、电阻小时,传感器的敏感系数及有效延伸性高。

基于静电纺纳米纤维的应变传感器可从以下几方面进一步开展研究:1) 将导电纳米材料均匀分散于高弹性纳米纤维中,并在其表面包覆高导电性材料,有望在提高传感器敏感系数的同时保持高的应变范围;2) 轻薄型纳米纤维传感器易与皮肤、织物之间进行复合,在智能纺织品与服装及身体状况监测等方面具有良好的实用价值,值得系统的深入研究与探索;3) 柔性纳米纤维纱传感器可直接参与织物的编织,易于实现传感器在智能服装领域的应用。静电纺丝技术可作为一种简单、低成本的技术手段生产具有优异性能的柔性应变传感器用纳米纤维材料。

FZXB

参考文献:

- [1] BARLIAN A A, PARK W T, MALLON J R, et al. Semiconductor piezoresistance for microsystems [J]. Proceedings of the IEEE, 2009, 97(3): 513-552.
- [2] HROVAT M, BELAVIC D, SAMARDZIJA Z. Characterisation of thick film resistor series for strain sensors [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(10): 2001-2004.
- [3] SHI J, LI X, CHENG H, et al. Graphene reinforced carbon nanotube networks for wearable strain sensors [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(13): 2078-2084.
- [4] ZHOU J, YU H, XU X, et al. Ultrasensitive, stretchable strain sensors based on fragmented carbon nanotube papers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(5): 4835-4842.
- [5] 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.
- [6] THENMOZHI S, DHARMARAJ N, KADIRVELU K, et al. Electrospun nanofibers: new generation materials for advanced applications [J]. Materials Science and Engineering: B, 2017, 217: 36-48.
- [7] CHINNAPPAN A, BASKAR C, BASKAR S, et al. An overview of electrospun nanofibers and their application in energy storage, sensors and wearable/flexible electronics [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(48): 12657-12673.
- [8] ZHANG R, DENG H, VALENCA R, et al. Strain sensing behaviour of elastomeric composite films containing carbon nanotubes under cyclic loading [J]. Composites Science and Technology, 2013, 74: 1-5.
- [9] RAHIMI R, OCHOA M, YU W, et al. Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(8): 4463-4470.
- [10] ROCHA J G, PALEO A J, VANHATTUM F W J, et

- al. Polypropylene-carbon nanofiber composites as strain gauge sensor [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2013, 13(7): 2603–2609.
- [11] HU N, ITOI T, AKAGI T, et al. Ultrasensitive strain sensors made from metal-coated carbon nanofiller/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2013, 51: 202–212.
- [12] LIU L, ZHANG D. The sensitive electrical response of reduced graphene oxide-polymer nanocomposites to large deformation [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 75: 46–53.
- [13] PALEO A J, VAN H F W J, PEREIRA J, et al. The piezoresistive effect in polypropylene: carbon nanofiber composites obtained by shear extrusion [J]. *Smart Materials and Structures*, 2010, 19(6): 065013.
- [14] ZHU J, WEI S, RYU J, et al. Strain-sensing elastomer/carbon nanofiber "metacomposites" [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(27): 13215–13222.
- [15] TOPRAKCI H A K, KALANADHABHATLA S K, SPONTAK R J, et al. Polymer nanocomposites containing carbon nanofibers as soft printable sensors exhibiting strain-reversible piezoresistivity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(44): 5536–5542.
- [16] XU T, DING Y, WANG Z, et al. Three-dimensional and ultralight sponges with tunable conductivity assembled from electrospun nanofibers for a highly sensitive tactile pressure sensor [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(39): 10288–10294.
- [17] WU S, ZHANG J, LADANI R B, et al. Novel electrically conductive porous PDMS/carbon nanofiber composites for deformable strain sensors and conductors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(16): 14207–14215.
- [18] DING Y, YANG J, TOLLE C R, et al. A highly stretchable strain sensor based on electrospun carbon nanofibers for human motion monitoring [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(82): 79114–79120.
- [19] WANG Q, JIAN M, WANG C, et al. Carbonized silk nanofiber membrane for transparent and sensitive electronic skin [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(9): 1605657.
- [20] YAN T, WANG Z, WANG Y Q, et al. Carbon/graphene composite nanofiber yarns for highly sensitive strain sensors [J]. *Materials & Design*, 2018, 143: 214–223.
- [21] YAN T, WANG Z, PAN Z J. A highly sensitive strain sensor based on a carbonized polyacrylonitrile nanofiber woven fabric [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(16): 11917–11931.
- [22] DALLA P T, DASSIONS K G, TRAGAZIKIS I K, et al. Carbon nanotubes and nanofibers as strain and damage sensors for smart cement [J]. *Materials Today Communications*, 2016, 8: 196–204.
- [23] WANG G, LIU T, SUN X C, et al. Flexible pressure sensor based on PVDF nanofiber [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 280: 319–325.
- [24] LI B, ZHANG F, GUAN S, et al. Wearable piezoelectric device assembled by one-step continuous electrospinning [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(29): 6988–6995.
- [25] PARK S H, LEE H B, YEON S M, et al. Flexible and stretchable piezoelectric sensor with thickness-tunable configuration of electrospun nanofiber mat and elastomeric substrates [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(37): 24773–24781.
- [26] KHAN H, RAZMJOU A, EBRAHIMI WARKIANI M, et al. Sensitive and flexible polymeric strain sensor for accurate human motion monitoring [J]. *Sensors*, 2018, 18(2): 418.
- [27] SHARMA T, NAIK S, LANGEVINE J, et al. Aligned PVDF-TrFE nanofibers with high-density PVDF nanofibers and PVDF core-shell structures for endovascular pressure sensing [J]. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 2015, 62(1): 188–195.
- [28] LIN M F, XIONG J, WANG J, et al. Core-shell nanofiber mats for tactile pressure sensor and nanogenerator applications [J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 248–255.
- [29] GARAIN S, JANA S, SINHA T K, et al. Design of in situ poled Ce^{3+} -doped electrospun PVDF/graphene composite nanofibers for fabrication of nanopressure sensor and ultrasensitive acoustic nanogenerator [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(7): 4532–4540.
- [30] YU G F, YAN X, YU M, et al. Patterned, highly stretchable and conductive nanofibrous PANI/PVDF strain sensors based on electrospinning and in situ polymerization [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(5): 2944–2950.
- [31] ZHOU Y, HE J, WANG H, et al. Highly sensitive, self-powered and wearable electronic skin based on pressure-sensitive nanofiber woven fabric sensor [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 12949.
- [32] LI Y, ZHOU B, ZHENG G, et al. Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(9): 2258–2269.
- [33] HU D, WANG Q, YU J, et al. Highly stretchable strain sensors using an electrospun polyurethane nanofiber/graphene composite [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(6): 5839–5842.

(下转第 165 页)

- silk fibroin [D]. Shanghai: Donghua University, 2010: 1–84.
- [33] CHAE S K, KANG E, KHADEMHOSEINI A, et al. Micro/nanometer-scale fiber with highly ordered structures by mimicking the spinning process of silk-worm [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(22): 3071–3078.
- [34] KANG E, JEONG G S, CHOI Y Y, et al. Digitally tunable physicochemical coding of material composition and topography in continuous microfibres [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(11): 877–883.
- [35] CHENG Y, YU Y, FU F, et al. Controlled fabrication of bioactive microfibers for creating tissue constructs using microfluidic techniques [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1086.
- [36] HAYNL C, HOFMANN E, PAWAR K, et al. Microfluidics-produced collagen fibers show extraordinary mechanical properties [J]. *Nano Letter*, 2016, 16(9): 5917–5922.
- [37] TIAN Y, ZHU P, TANG X, et al. Large-scale water collection of bioinspired cavity-microfibers [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1080.
- [38] ZHUANG X, SHI L, JIA K, et al. Solution blown nanofibrous membrane for microfiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 429: 66–70.
- [39] MA K, DU X Y, ZHANG Y W, et al. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystals embedded in polymer composites via microfluidic spinning microreactors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(36): 9398–9404.
- [40] CUI T, ZHU Z, CHENG R, et al. Facile access to wearable device via microfluidic spinning of robust and aligned fluorescent microfibers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018. doi: 10.1021/acsami.8b11926.
- [41] XIE R, XU P, LIU Y, et al. Necklace-like microfibers with variable knots and perfusable channels fabricated by an oil-free microfluidic spinning process [J]. *Advanced materials*, 2018, 30(14): 1705082.
- [42] YU Y, FU F, SHANG L, et al. Bioinspired helical microfibers from microfluidics [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(18): 1605765.
- [43] YU Y R, SHANG L R, GAO W, et al. Microfluidic lithography of bioinspired helical micromotors [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(40): 12127–12131.
- [44] WU G, TAN P, WU X, et al. High-performance wearable micro-supercapacitors based on microfluidic-directed nitrogen-doped graphene fiber electrodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(36): 1702493.
- [45] LI Q, CHENG H, WU X, et al. Enriched carbon dots/graphene microfibers towards high-performance micro-supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(29): 14112–14119.
- [46] CHENG Y, YU Y, FU F, et al. Controlled fabrication of bioactive microfibers for creating tissue constructs using microfluidic techniques [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1080–1086.

(上接第 157 页)

- [34] WANG Y, HAO J, HUANG Z, et al. Flexible electrically resistive-type strain sensors based on reduced graphene oxide-decorated electrospun polymer fibrous mats for human motion monitoring [J]. *Carbon*, 2018, 126: 360–371.
- [35] QI K, HE J, WANG H, et al. A highly stretchable nanofiber-based electronic skin with pressure-, strain-, and flexion-sensitive properties for health and motion monitoring [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(49): 42951–42960.
- [36] TONG L, WANG X X, HE X X, et al. Electrically conductive TPU nanofibrous composite with high stretchability for flexible strain sensor [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 86.
- [37] KIM I, CHO G. Polyurethane nanofiber strain sensors via in situ polymerization of polypyrrole and application to monitoring joint flexion [J]. *Smart Materials and Structures*, 2018, 27(7): 075006.
- [38] WANG N, XU Z, ZHAN P, et al. A tunable strain sensor based on a carbon nanotubes/electrospun polyamide 6 conductive nanofibrous network embedded into poly(vinyl alcohol) with self-diagnosis capabilities [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(18): 4408–4418.
- [39] ZHAO Z, LI B, XU L, et al. A sandwich-structured piezoresistive sensor with electrospun nanofiber mats as supporting, sensing, and packaging layers [J]. *Polymers*, 2018, 10(6): 575.