

DOI: 10.13475/j.fzxb.20200205709

纤维基可穿戴电子设备的研究进展

王霖龙^{1,2}, 刘岩^{1,2}, 景媛媛^{1,2}, 许庆丽^{1,2},
钱祥宇^{1,2}, 张义红³, 张坤^{1,2}

(1. 东华大学 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620; 2. 东华大学 纺织学院, 上海 201620; 3. 东华大学 信息科学与技术学院, 上海 201620)

摘要 为促进纤维基柔性可穿戴电子产品的发展, 推动柔性可穿戴电子产品的更新换代, 带动传统纺织服装行业的转型升级, 归纳了近几年柔性纤维基可穿戴电子设备的研究进展, 并对其进行系统分类, 包括传感器、能量收集储存设备和其他功能性电子设备; 讨论了目前纤维基可穿戴电子设备中存在的问题和面临的困境; 指出多领域交叉综合、电子集成以形成系统、对人体安全无危险、可洗且穿着舒适是柔性纤维基可穿戴电子设备的发展趋势, 而基于纤维或纱线基的柔性可穿戴电子设备将成为下一代多功能柔性可穿戴电子产品的发展重点。

关键词 纤维基柔性可穿戴电子设备; 感应器; 纳米发电机; 超级电容器; 电子设备; 智能纺织材料
中图分类号: TS 102 **文献标志码**: A

Advances in fiber-based wearable electronic devices

WANG Jilong^{1,2}, LIU Yan^{1,2}, JING Yuanyuan^{1,2}, XU Qingli^{1,2},
QIAN Xiangyu^{1,2}, ZHANG Yihong³, ZHANG Kun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. College of Information Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract In order to facilitate applications of fiber-based flexible wearable electronic devices, upgrade flexible wearable electronics technology and drive the transformation of the traditional textile and clothing industry, the recent research development and advances in fiber-based wearable electronic devices were summarized in this review. According to the end-uses, fiber-based wearable devices were systematically classified into sensors, energy devices and other functional electronics. Problems in the development of fiber-based wearable equipment were discussed, and it is established that the research concentration of fiber-based wearable electronic devices will be focused on multi-interdisciplinary, electronic integration to form a system, safety, washability and wearing comfort. The fiber/yarn-based wearable electronic devices will play an important role in the next generation of multi-functional flexible wearable electronic products.

Keywords fiber-based flexible wearable electronic device; sensor; nanogenerator; supercapacitor; electronic device; intelligent textile materials

近十年来, 互联网和移动智能手机的应用与普及从根本上改变了人们的生活方式。虽然这些移动智能手机极大地方便了日常生活, 但作为一种刚性硬件, 还是无法直接有效地收集人体信息。柔性可穿戴电子设备概念的提出很好地弥补了这一缺

陷^[1]。柔性可穿戴电子设备一般指具有机械柔性, 并能够直接或间接与皮肤紧密贴合的电子设备, 已成为新一代的数据流量入口和未来移动互联网时代的新宠。纺织服装材料拥有质轻、柔软、舒适性和可穿戴性等独特优点, 其与可穿戴电子设备的集成已

收稿日期: 2020-02-27 修回日期: 2020-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51973034)

第一作者: 王霖龙(1989—), 男, 讲师, 博士。主要研究方向为柔性纺织基传感器和水凝胶复合功能纺织品。

通信作者: 张坤(1985—), 男, 研究员, 博士。主要研究方向为柔性半导体材料的热电输运机制、温差发电织物及三维触感织物等。E-mail: kun.zhang@dhu.edu.cn。

成为新世纪科技巨头和高校院所的热门研究方向之一。

现阶段研发纺织基可穿戴电子设备的设计思路有 2 种。第 1 种是以二维织物为柔性基底,采用涂覆法或者封装法获得柔性可穿戴电子设备^[2]。涂覆法利用沉积、印刷、拼贴等工艺,在织物表面附着一层金属颗粒、碳基材料或高分子导电复合材料,形成导电涂层织物,其制备简单且易控制,是现阶段最为常用的方法。然而涂覆法得到的电子器件导电材料和织物基底之间附着作用较弱,存在不耐摩擦和洗涤、耐用性较差等问题。封装法通过缝合或包埋等较为机械的方式,将柔性导电薄膜或导电纳米线等柔性传感材料加入到织物结构中制备纺织基可穿戴电子器件,但制备得到的柔性电子器件与纺织材料之间的连接仍然是一个难题。

为改善这些缺陷,人们提出了第 2 种设计思路。首先研制一维导电纤维/纱线,再通过现代织造工艺如提花、编织和刺绣等直接将导电纱线织入织物,获得二维纺织基可穿戴电子设备。与上述二维织物涂覆法和封装法相比,一维纱线织入法获得的柔性电子器件结构为一个整体,可更好地集合在衣物上,从而更好地满足可穿戴的要求。同时,一维纤维/纱线结构具有价低、质轻、体积小和易编织等优点,可使可穿戴产品获得更稳定、更多样化、更安全的功能,为解决当前柔性智能可穿戴领域面临的困境提供了新的解决思路。

目前,大部分的智能纤维/纱线的研究还处于初级阶段,无法满足大规模的产业化织造。但在未来的几年内,纤维基可穿戴电子设备有望迎来长足的进步和发展。本文主要对纤维基柔性电子产品在可穿戴领域的发展和应用进行了系统叙述,对纤维基柔性可穿戴电子设备进行分类,并总结了不同类型的纤维基可穿戴电子设备(传感器、能量收集储存设备和其他功能性电子设备)的最新研究进展,最后讨论了纤维基可穿戴电子设备面临的挑战和研究展望。期望通过促进以纤维为代表的智能纺织材料的发展,推动柔性可穿戴电子产品更新换代,并带动传统纺织服装行业的转型升级。

1 传感器

传感器可将生理或环境信号转换成电学信号,从而成为人体和电子系统之间的接口,是可穿戴电子设备的核心组件,其柔性化是可穿戴电子设备的重点研究方向。早在 20 世纪 80 年代,研究人员已经开始将传统的刚性无机感应器嵌入或编织到纺织

面料或服装中,但这类刚性感应器存在强度大、不易弯曲等缺点,限制了其在柔性可穿戴设备中的应用。随后,出现了结合柔性电子技术和现代纺织材料的纺织基传感器,有效地促进了柔性可穿戴电子设备的进步。近年来,研究人员越来越关注纤维基柔性传感器系统,追求将智能导电纤维直接织造成具有优良电学性能的柔性电子元件。不同类型的导电材料(如金属材料、碳材料和导电聚合物等)被制成或混入到纤维或纱线中,通过纺织技术织造成具有传感功能的柔性可穿戴传感织物,通过检测电学信号的变化来感知人体的应变、压力、温度、湿度等信息,同时具有良好的手感和服用性能,在可穿戴领域前景广阔。

1.1 应变传感器

纺织基应变传感器根据其检测原理可分为电阻式、电容式和压电式 3 类^[3]。电阻式应变传感器可将应变转换为电阻值变化,并根据电阻值变化来检测机械应变;电容式应变传感器由 2 个电极层和隔开电极层的绝缘层组成,可根据电容变化检测应变;压电式应变传感器的工作原理是利用压电材料因变形产生的电压差来检测应变。其中电阻式应变传感器的应用最为广泛,其制备大都采用将导电相与绝缘基体复合,再与织物进行结合的方式。

近年来,研究人员多利用导电纤维/纱线来制备纺织基电阻式应变传感器^[4]。根据导电性和延展性的不同,这些导电纤维/纱线可分为以下 4 类^[3]: 导电涂层纤维/纱线、非弹性导电纤维/纱线、导电复合材料纤维/纱线和螺旋结构设计纤维/纱线。如 Souri 等利用超声涂层方法,在天然纤维表面涂覆一层导电物质,从而制得导电涂层纤维。将其作为应变传感器时,伸长率高达 60%,同时具有较好的灵敏度和传感稳定性^[5]。Pan 等设计了一种芯鞘型纳米复合纱,首先利用编织工艺将弹性聚合物和聚酯(PET)纤维进行编织,随后将得到的编织复合纱线浸入碳纳米管溶液并干燥获得涂层纱线,将涂层纱线作为芯层,静电纺聚氨酯(PU)纳米纤维作为皮层,制备得到了芯鞘型纳米复合纱,将其作为应变传感器时,具有极高的灵敏度和稳定性^[6]。

这些一维纤维/纱线状应变传感器可直接通过织造工艺集成为传感织物。如 Li 等利用聚吡咯对聚氨酯纱线进行涂层制备了纱线状应变传感器,然后通过纺织技术(如机织、针织和编织)集成到织物中^[7]。

尽管纤维基应变传感器发展迅速,且应用前景广阔,但如何制备同时具有高拉伸性和高灵敏度的柔性应变传感器仍是一大难题。高灵敏度要求传感

器的导电网络易于断裂,而高拉伸性则需要导电网络在形变时更加稳定。针对这一问题,Xie 等将碳纳米管/还原氧化石墨烯复合纤维与弹性热塑性聚氨酯基板进行耦合,并将其卷成螺旋状,得到了螺旋层状碳纳米管-石墨烯/聚氨酯复合纱线状应变传感器,在具备高弹性的同时,具有很高的电导率和灵敏度,其应变系数高达 $2\ 160.4^{[8]}$ 。

1.2 压力传感器

在智能可穿戴电子设备中,柔性压力传感器不仅可作为传感器来检测外界压力,也可作为柔性触摸式或压力式输入设备,是如今可穿戴领域的研究重点之一。与纤维基应变传感器类似,纤维基压力传感器的功能也是通过赋予纤维材料导电性来实现的,最常见的纤维基压力传感器是根据导电纤维/纱线的电容或电阻变化来检测接触或者压力。如 Lee 等使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层的导电纱线交织形成电容器结构^[9]。当施加外界压力时,电容信号会因为电容器结构的改变而改变,根据电容信号的变化,可检测得到施加在纱线交织处的压力。

1.3 温度与湿度等其他传感器

目前,监视人们的体表温度、湿度、汗液 pH 值和呼吸等生理参数用以判断身体状况的柔性可穿戴传感器受到了极大的重视。温度是人体最重要的体征参数之一,正常环境下人体的体表温度为 $25\sim 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。不少疾病会使皮肤表面温度紊乱,因此,可通过对体表温度的测量初步判断人体的身体状况。近年来,研究人员在该领域做了大量的工作,取得了一定的进展。如 Jin 等利用喷墨印刷工艺,在锦纶长丝表面均匀附着一层还原氧化石墨烯制得了导电纱线,将其阵列地集成到织物上时,可对皮肤表面温度进行测量,并绘制相应热成像分布图^[10]。李等通过机织技术,将镀银导电纱织入织物内,获得了全织物柔性温度传感器,具有较高稳定性和灵敏度,可实时监测人体皮肤温度^[11]。

湿度也是人体重要体征参数之一,在监测伤口、皮肤病管理和人体微环境调节方面有着重要作用,因此,检测人体湿度的柔性湿度传感器也是可穿戴领域的重要研究方向。如 Zhou 等利用湿法纺丝工艺,制备了具有超高强度(750 MPa)和韧性(断裂能为 $4\ 300\text{ J/g}$)的单壁碳纳米管/聚乙烯醇(SWCNT/PVA)纤维,可作为湿度传感器。其原理为 PVA 在潮湿环境下会吸水膨胀使纤维直径发生变化,从而使纤维电阻增大,在可穿戴领域应用广泛^[12]。汗液 pH 值也是人体重要体表特征之一,受汗液中乳酸浓度的影响,人体汗液的 pH 值范围($4\sim 7$)较广,而乳

酸在汗液中的含量代表了肝脏的解毒能力,因此,柔性 pH 值传感器在监测诸如糖尿病等肝脏相关疾病方面的应用较多。如 Smith 等先将棉纤维浸入聚(3,4-乙炔二氧噻吩)(PEDOT)、聚苯乙烯磺酸盐(PSS)和多壁碳纳米管(MWCNT)混合溶液中,然后进行干燥制备得到了导电棉纤维,再利用电聚合工艺在导电棉纤维表面沉积一层聚苯胺(PANI)制备得到柔性纤维基 pH 值传感器,可实现快速性、选择性,并能在很宽的 pH 值范围($2.0\sim 12.0$)内实现能斯特响应(每 pH 值(-61 ± 2) mV)^[13]。呼吸作为人体必要活动,是研究人体健康状况的重要参数之一,可穿戴气体传感器可对人体呼出的气体进行检测,为人体保护、医疗保健提供了新的机会。如 Rui 等首先利用化学气相沉积(CVD)工艺在 Si/SiO₂ 衬底上沉积一层可纺 MWCNT 阵列,再通过滴铸法将金属-有机骨架(MOF)/乙醇悬浮液滴在薄板上以引入定量的 MOF,最后将引入 MOF 的薄板利用电动机进行扭曲制备得到 MOF/MWCNT 混合纤维,退火后得到 MOF/MWCNT 和衍生金属氧化物(MOs)/MWCNT 混合纤维,制备的纤维在没有外部加热的情况下,即可对低至 $1\times 10^{-5}\%$ 的 NO₂ 气体表现出显著的检测灵敏度。更重要的是,这种纤维可进一步编织成具有 NO₂ 监测性能的智能纺织品,极大地扩大了可穿戴电子产品在安全保健领域的潜在价值^[14]。

如上所述,研究人员已经研发出多种制备各种类型的纤维基柔性感应器的方法,证明了柔性纤维传感器通过织造技术集成为传感织物的可能性,在柔性智能可穿戴领域具有广阔前景,但目前纤维基传感器制备较为困难,对智能纤维/纱线性能要求很高,仍处于实验室阶段,还面临着诸如可洗性较差,与刚性传感器相比性能较差等难题需要解决,离实际应用还具有一定的距离。研究人员当前的研究重点开始转向如何提高智能纤维/纱线的织造性能,实现柔性传感织物的工业化生产,以及在柔性可穿戴电子设备中的集成和应用方面。

2 能量收集储存设备

自 2012 年以来,智能可穿戴产品如谷歌眼镜、苹果智能手表及运动手环等呈现爆发式增长,对柔性可穿戴电子产品中的储能器件提出了可集成、质量轻、体积小及方便携带等更高的要求。纺织基能量收集储存设备如太阳能电池、柔性纳米发电机、超级电容器和柔性电池等受到了越来越多的关注,并将推动柔性可穿戴电子产品的发展与应用^[1]。

2.1 太阳能电池

太阳能电池可将太阳能直接转换为电能,是目前技术最为成熟的能量收集装置。柔性纺织基太阳能电池因其独特的纺织结构,可直接与纺织服装面料通过纺织技术集成,真正做到一体成型,从而提供最佳的舒适性与功能性^[15],在可穿戴领域前景广阔。制造柔性纺织基太阳能电池的方法一般分为 2 种:一是直接制备纤维状太阳能电池,再利用纺织技术进行织造,从而制备纺织结构太阳能电池;二是以纺织材料作为基板,直接制得织物太阳能电池^[16]。

相较于平面状太阳能电池,柔性纤维状太阳能电池突破了基底的限制,具有质量轻、可弯折等特点,更加贴合可穿戴电子设备的要求,是目前纺织基太阳能电池的研究重点。如 Xiao 等采用 TiO₂ 纳米管/钛丝作为阳极,铂丝作为对电极,聚偏二氟乙烯-co-六氟丙烯(PVDF-HFP)作为凝胶电解质制备了纤维状染料敏化太阳能电池,其能量转化效率为 6.32%^[17],然而仍具有柔性纤维状太阳能电池普遍存在的问题——转换效率较低,严重限制了纤维状太阳能电池的实际应用。对此,Liu 等利用 Ti 微脊对 Ti 丝进行修饰,制备了一种新型皮芯结构的光电阳极,其功率转换效率高达 8.128%,是目前报告的效率最高的纤维状太阳能电池之一^[18]。

柔性纤维状太阳能电池一般利用机织或针织等传统纺织技术进行织造,制备的柔性太阳能电池织物更加完美地契合柔性可穿戴电子设备的要求。如 Liu 等设计了阴极和阳极纤维交错的结构,利用传统纺织工艺织造获得有机光伏纺织品^[19]。这种新型结构实现了器件制造、纺织编织及电路连接的一体化,促进了有机光伏纺织品的商业化。同时,其工作稳定性高,且与日常服装面料的特性接近,在柔性智能可穿戴电子产品领域具有广阔的应用前景。

尽管柔性纺织基太阳能电池已被开发并应用于柔性智能可穿戴电子设备,并在性能方面取得了巨大的进步,但其工业生产仍面临着许多问题。对于由纤维状光伏器件织造得到的柔性太阳能电池织物,因纤维状光伏器件为圆柱状,制备需要特殊的工艺,成本较高;且需要避免在编织过程中损坏,对织造工艺和纤维光伏器件要求较高;在实际应用中,编织得到的织物太阳能电池,其纤维光伏器件仅有一侧会被阳光照射,工作区域较小,器件得不到充分的利用,效率较低。

2.2 纳米发电机

随着可穿戴技术的快速发展,可穿戴电子设备对能源供给系统的要求越来越高。然而传统的电池体

积大且没有柔性,很难与可穿戴电子设备进行集成,同时穿着舒适性差,不足以满足可穿戴的要求。纳米发电机作为一种新型的自供电装置,不仅体积小、质量轻、具有柔性,还能够从环境中直接收集微小机械能或热能转化为电能,为可穿戴电子设备进行供电,更加方便,受到越来越多的关注。为便于纳米发电机收集能量和满足可穿戴条件,研究人员通过将活性材料附着于柔性基底上或与基底材料进行复合,使柔性衬底的纳米发电机兼具活性材料的转化功能与聚合物材料的优异力学性能。通过将柔性纺织材料与纳米发电机进行结合获得的纺织基纳米发电机既保留着纺织品的基本特性,同时又增加了纳米发电机的自供电功能,是当前研究的热点方向之一。

目前,已经研制出基于压电式、摩擦式和热释电式的 3 种纳米发电机。其中压电纳米发电机的工作机制是当发电机所处环境中的机械能可使压电材料发生形变时,压电效应使材料表面产生电势差,从而实现机械能向电能的转变;摩擦纳米发电机利用摩擦起电和静电感应的综合效应来收集环境中的机械能并产生电能;热释电式纳米发电机的工作机制是热释电效应,依靠纳米结构的热释电材料将热能转化为电能^[20]。

纺织基摩擦纳米发电机因其输出电压高、体积小、安全性好、成本低且绿色环保,在 3 类纳米发电机中应用最为广泛。Zhao 等利用传统纺织工艺对铜包覆的聚丙烯腈(Cu-PAN)纱线和聚对二甲苯包覆的 Cu-PAN 纱线进行织造,制备了具有机械耐洗性和透气性的摩擦纳米发电机(TENGs),将其进行缝合制备了可实现自供电的智能纺织品手套,可演示在各种情况下的抓握姿势检测^[21]。

热能作为生活中最为普遍的能源,热释电纳米发电机可将其转化为电能,是提供绿色和可再生能源的重要选择。纺织基热释电纳米发电机具有柔性好、可弯曲等优点,在人体热量收集方面引起了广泛的关注。本文课题组制备了碳纳米管热电纱线,并采用间隔织物作为基底制备了热电织物^[22]。这一热电织物将 p 型和 n 型热电臂在织物厚度方向交替排列,可实现为电子手表等小型可穿戴用电设备直接持续供电和智能手环直接充电。

近几年,对于纳米发电机的研究日益增多,性能不断优化,但仍面临着一系列的挑战,比如能量转换效率低、成本高且无法大规模生产、耐用性差等,离实际应用还有很远的距离。

2.3 超级电容器

除能量收集装置,在柔性可穿戴电子设备中的能量储存装置同样重要。目前,各种储能材料和设

备的报道很多,纺织基柔性超级电容器因其功率密度高、充放电快、寿命长、可更好地贴合人体,在各类储能器件中应用最为广泛。纺织基超级电容器的制备方法与纺织基太阳能电池类似,分为直接制备纤维/纱线状超级电容器,再集成为织物超级电容器和在现有织物基础上进行处理 2 类。其中纤维/纱线状超级电容器可更好地满足小型化、集成化、柔性化、耐磨性等要求,更好地为可穿戴电子设备储能,是当前纺织基柔性超级电容器的研究重点。

利用不同的纤维或纱线结构,可制备多种柔性纤维/纱线状超级电容器。如黄等通过在聚酯纤维表面附着碳纳米管和聚吡咯纳米线制备了复合纤维电极,组装成全固态纤维状柔性超级电容器时,具有良好的柔性和弯曲稳定性,然而其能量密度较低,严重限制了实际应用^[23]。为提高柔性纤维/纱线状超级电容器的能量密度,本文课题组研发了多种纤维结构的超级电容器:采用毛细注射法制备了一种聚(3,4-乙炔二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸钠/五氧化二钒(PEDOT/PSS/V₂O₅)纤维状电极材料,组装得到的纤维状超级电容器具有良好的电化学性能和循环稳定性(0.1 mA/cm² 电流密度下循环 4 000 次后保持率可达 94.02%),其能量密度和功率密度分别达到 1.37 和 20 μW/cm²^[24]。

增加电极比表面积是提高超级电容器能量密度最为广泛的措施。比表面积的增加,增大了电极和电解液之间的接触面积,电极得到充分利用,从而改善了超级电容器的电化学性能,使其能量密度增大。基于该理论,本文课题组设计了一种鞘芯型聚苯胺(PANI)纳米阵列纤维,提高了纤维的比表面积,从而优化了超级电容器的电化学性能,提高其能量密度,该纤维状超级电容器在电流密度为 0.1 mA/cm² 时的比电容高达 234 mF/cm²^[25]。除此之外,利用碳基材料也可制备柔性纤维状超级电容器,采用等离子体对氧化石墨烯纤维进行处理获得了多孔还原氧化石墨烯纤维,组装的石墨烯纤维超级电容器具有超高的倍率性能和良好的循环稳定性^[26]。本文课题组还制备了具有皮芯结构的还原氧化石墨烯纤维,该纤维的皮层具有多层级孔洞结构,比表面积高达 416.4 m²/g,当电流密度为 0.1 mA/cm² 时,该石墨烯纤维超级电容器的比电容可高达 391.2 mF/cm²,是目前报告的性能最好的全碳基纤维状超级电容器之一^[27]。

虽然纤维基超级电容器在可穿戴领域潜力巨大,但目前仍处在实验室阶段,未投入实际生产。近几年,对纤维基超级电容器的研究大都集中于性能的优化,旨在为下一代可穿戴技术和智能服装提供

充足的动力,为超级电容器纺织品产业化制造提供可能性^[28]。

2.4 柔性电池

除柔性超级电容器外,具有体积小、灵活性好等特点的柔性电池也是目前受到较多关注的能量储存装置之一^[21]。根据结构分类,柔性电池可分为柔性纤维电池和柔性织物电池 2 类。其中,柔性纤维电池研究较多,然而纤维电池需要在弯曲、折叠、拉伸甚至编织成纺织品的情况下为柔性可穿戴产品提供电力,研发时需要考虑柔性、力学强度、电极材料的导电性、热稳定性等多方面的要求。在最初的柔性纤维电池研究中,通常采用金属丝作电极材料,虽然金属丝具有出色的导电性,但大部分金属丝的柔韧性较差,体积较大,部分金属丝(锂线)还会引发安全问题。对此,又开发出了基于聚合物的纤维电极,但仍不能满足高导电性的要求,部分聚合物纤维电极甚至绝缘,因此,开发具有高电导率又满足极佳柔性的电极至关重要。碳纳米管和石墨烯材料一直是制备高性能柔性纤维电池最具希望的材料。

目前,很多研究学者致力于制备碳纳米管(CNT)纤维的复合电极。如 Peng 等制备了多壁碳纳米管/锰酸锂(MWCNT/LMO)复合纤维、多壁碳纳米管/钛酸锂(MWCNT/LTO)复合纤维等电极材料,组装成的柔性纤维电池具有良好的柔性,可以进行各种角度的弯折而不会发生明显的物理变化,且电化学性能只发生少量的衰减^[29]。Zhang 等开发了一种可超拉伸的纤维状锂离子电池,其伸长率可达 600%,该纤维状电池具有较高的比容量、能量密度和功率密度,且可在拉伸状态下保持良好的性能^[30]。同时,为提高柔性电池的比容量和能量密度,部分研究人员将柔性纤维电池用纺织方法织成柔性二维或三维织物电池。

近年来,柔性电池领域的研究成果丰硕,相应技术已成为当今的研究热点之一,以纺织工艺来大规模织造纺织基柔性电池为生产具有高柔韧性和可穿戴的电池提供了新的思路。但在电极材料和机构设计方面仍然需要进一步的提升和优化。

3 其他功能性电子设备

除传感器和能量收集储存设备,柔性可穿戴电子产品一般还有显示器、存储设备和通信单元等其他不同功能的电子器件。柔性可穿戴电子设备与传统电子设备最大的不同是其电子器件都需要一定的可拉伸性。纺织品因具有质量轻、柔性和可穿戴等特点,成为柔性可穿戴电子器件的重要载体。目前,

研究人员正在大力开发各种纺织基柔性电子设备,如晶体管、存储设备和显示器等。

3.1 薄膜晶体管

近年来,薄膜晶体管(TFTs)在各类新兴电子产品中的应用中显示出了巨大潜力^[31]。纺织基薄膜晶体管大致可分为2类:纤维基TFTs和织物基TFTs。其中,织物基TFTs相关研究较少,研究大多集中在纤维基TFTs。相较于平面基底的TFTs,纤维基底呈现圆柱形,给纤维基TFTs的结构设计以及材料选择等方面带来了诸多挑战。考虑到纤维基TFTs对制造方法、机械柔性和低温加工等方面有较高的要求,当前研究多侧重于提高纤维基TFTs的性能和稳定性。Kim等研发了一款使用导电石墨烯/银纳米颗粒电极和聚3-乙基噻吩(P3HT)聚合物的纤维基TFTs,其场效应迁移率约为 $6\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。接着,他们利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/2,8-二氟-5,11-双(三乙基硅乙炔基)噻吩(diF-TES ADT)混合溶液的相分离和自组装行为,研发了一款具有金/PMMA/diF-TES ADT同轴微纤维结构的纤维基TFTs,其场效应迁移率约为 $0.17\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。还进一步以棉纤维和导电丝编织的同轴微纤维为例,验证了该同轴微纤维结构应用于电子纺织品的可行性^[32]。除单晶体管器件,Heo等还采用单壁碳纳米管研发了N型金属-氧化物-半导体(NMOS)和P型金属-氧化物-半导体(PMOS)的纤维基TFTs,具有相对较高的场效应迁移率,分别为1.62和 $3.61\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[33]。

虽然研究人员已采用不同的材料和方法研发了多款纤维基TFTs,但仍存在一些挑战。例如,有机半导体更易受到如氧气和水蒸气等环境气体的影响,确保纤维基有机TFTs的稳定性仍是目前的一大问题。氧化物半导体的稳定性虽然比有机半导体好,但其机械柔性和制造工艺还需要进一步的改进。

3.2 电化学晶体管

纤维状电化学晶体管(WECT)是一种不同于传统TFTs结构的晶体管结构。纤维状电化学晶体管由于其灵活的几何形状,易于织入织物中以及便于设备的高度集成等特点而吸引了许多关注,是如今纺织基电化学晶体管的研究重点。如Hamedi等利用PEDOT掺杂/去掺杂工艺制备了纤维状电化学晶体管,不仅可展示出与传统TFTs类似的传输特性,还可通过控制晶体管中纤维之间的连接,在纺织基电子设备上实现如逆变器等的逻辑电路^[34]。纤维状电化学晶体管的一个重要优点是易于制作,但其简单的工作模式可能会影响电路的设计和性能。为克服这些影响,研究人员提出了纤维基有机电解质

栅型电化学晶体管。Wang等利用浸渍法在聚酰胺(PA)长丝中引入氧化石墨烯,并进行水热处理将氧化石墨烯还原,随后利用原位掺杂法在纤维上引入聚吡咯,得到纤维基有机电解质栅型电化学晶体管,具有很高的灵敏度和选择性^[35]。

与传统的TFTs器件相比,纤维状电化学晶体管的结构简单,操作方便,且易于与纺织品集成,所以适用于大规模集成电子纺织品。然而也有着开关速度低、电性能差、响应时间长等诸多问题,所以需要研究人员开发新的功能材料来解决这些问题。

3.3 存储设备

数据存储设备对于制备具有复杂电子系统的可穿戴电子服装极为重要,因此,柔性纺织基存储设备也受到了极大的关注。Kang利用经浸渍和干燥工艺处理得到的石墨烯-PEDOT:锦纶纤维-PSS混合材料,研发了一种可拉伸的存储设备。这一存储设备相当于一款数据磁带(write-once-read-many),且在机械应变高达23%时功能稳定,其开关比为 1×10^3 ,保留时间为 $1\times 10^6\text{ s}$ ^[36]。Jo等采用铝涂层棉纤维和碳纤维研发了一款纤维基阻变式存储器(RRAM)。该纤维基阻变式存储器在室温下运行稳定,时长最高可达10 000 s,并在含有洗涤剂的水中浸泡10 min后仍然可使用^[37]。

研究人员已经成功地研发了纤维基存储设备,为制备具有复杂电子系统的柔性可穿戴电子产品奠定了基础。目前还需要在高密度数据存储设备、与其他电子设备集成和新操作模式等方面进一步研究发展。

3.4 显示器

近几年来,基于纤维或织物的显示设备在柔性可穿戴电子领域引起了广泛的兴趣。早期的研究大都集中在如何将传统的发光二极管(LEDs)集成到织物上。然而传统的LEDs相对较大且较厚,这会降低纺织品的很多特有性能,如轻便和可穿戴性,大大降低其实际应用。对此,提出了有机发光二极管(OLEDs),其作为一种全固态的薄膜器件,在柔性可穿戴器件方面具有天然的优势,在可穿戴领域前景光明^[38]。如Junhee等报道了一种用于柔性有机发光二极管的银纤维电极,将静电纺丝得到的聚苯乙烯纤维作为蚀刻模板,通过对沉积的金属银薄膜进行湿蚀刻制备了Ag纤维电极,不需要复杂的转移过程或高温热处理,制备简单^[39]。此外,Kwon等采用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维作为纤维基底制备了纤维状OLEDs,并在PET纤维上依次涂覆5次制备得到纤维状OLEDs,其中PEDOT/PSS、氧化锌纳米粒子(ZnO NPs)、聚乙烯亚胺(PEI)、苯基

取代聚苯撑乙烯、氧化钼(MoO_3)和铝分别充当电子注入层(EIL)、荧光发射层(EML)、空穴注入层(HIL)和阳极,得到的纤维状 OLEDs 在 3.5 mm 的半径范围内可承受高达 4.3% 的拉伸应变,可用于与纺织品和针织服装集成^[40]。

虽然研发人员已经成功制备了纤维基显示器,且已成功在市场产品上应用,如苹果的 Apple Watch 智能手表,但仍存在一些问题,比如性能不佳或稳定性较差,OLEDs 对氧和水分子比较敏感,导致显示器的性能显著恶化等问题,仍需研究人员进一步探究。

4 总结和展望

本文首先阐述了近年来纤维基柔性电子系统的研究、发展及其总体特征,并讨论了目前存在的问题,然后系统性地介绍了纤维基柔性电子系统。通过研究和这些不同的纤维基柔性电子设备,将实现柔性可穿戴电子产品在人体或皮肤上的应用。当前柔性纤维基电子设备的发展有以下趋势。

1) 根据纺织织造技术或者结构,纺织基柔性电子设备一般可通过二维织物或者一维纱线/纤维 2 种形式来实现。尽管从快速工业化角度来说,二维织物更易织造,但为了实现可集成的纺织基柔性电子系统,当前大多数研究人员更侧重于先制备一维纱线/纤维基柔性电子设备,再通过纺织织造技术将其织造成二维电子织物。

2) 当前研究的重点是如何提高柔性纤维基电子设备的功能性和实用性,更好地满足人们的使用要求。此外,如何使可穿戴电子设备拥有更丰富的形态,使其在更小的体积上实现多种功能也将是研究人员的努力方向。

3) 过去的研究主要集中在完善单一纤维基柔性电子设备的功能。为满足柔性可穿戴电子产品的实际需要,最新的研究趋势是通过电子集成技术,将不同类型的纤维基柔性电子设备集成为一个柔性可穿戴电子系统。

4) 在研究和开发新型柔性纤维基电子设备的同时,这些电子设备所用材料的生物安全性和刺激性也应该被重视,这决定着这些设备能否长期应用于人体。如刚被列为 SIN(Substitute it Now) 清单的碳纳米管,可诱发长期的肺部炎症,具有致癌性;此外,碳纳米管已被观察到能够引起一系列的生殖和发育毒理学效应,符合生殖毒性标准。

5) 柔性智能可穿戴是一项多学科、多领域交叉综合的技术,其发展依赖其关键技术(如互联网技

术、传感技术、显示技术等)的发展。目前正处在信息技术迅速变革的重大历史时期,柔性可穿戴设备已逐渐融入柔性电子、人工智能等技术科学,并广泛应用于军工、医疗、通信等领域。

基于纤维或纱线的柔性电子设备将是下一代多功能柔性可穿戴电子的研究重点,这些纤维或纱线基柔性电子设备不仅具有增强的光电性能和力学性能,还可实现最小功耗和可持续的自我供能。FZXB

参考文献:

- [1] HEO J S, EOM J, KIM Y H, et al. Recent progress of textile-based wearable electronics: a comprehensive review of materials, devices, and applications [J]. *Small*, 2018, 14(3): 1703034.
- [2] 孙嘉琪, 于晓坤, 王克毅. 柔性织物传感器研究现状与发展 [J]. *功能材料与器件学报*, 2020, 26(1): 16-23.
SUN Jiaqi, YU Xiaokun, WANG Keyi. Research status and development of flexible fabric sensor [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2020, 26(1): 16-23.
- [3] WANG Jilong, LU Chuhong, ZHANG Kun. Textile-based strain sensor for human motion detection [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2019, 3(1): 80-100.
- [4] 王晓雷, 缪旭红, 李煜天, 等. 导电纱线在针织柔性应变传感器上的应用进展 [J]. *毛纺科技*, 2019, 47(3): 81-84.
WANG Xiaolei, MIAO Xuhong, LI Yutian, et al. Progress in application of conductive yarns to knitted flexible strain sensors [J]. *Wool Textile Journal*, 2019, 47(3): 81-84.
- [5] SOURI Hamid, BHATTACHARYYA Debes. Wearable strain sensors based on electrically conductive natural fiber yarns [J]. *Materials & Design*, 2018, 154: 217-227.
- [6] PAN Junjie, HAO Baowei, SONG Wenfang, et al. Highly sensitive and durable wearable strain sensors from a core-sheath nanocomposite yarn [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 183: 107683.
- [7] LI Ting, WANG Xi, JIANG Shen, et al. Study on electromechanical property of polypyrrole-coated strain sensors based on polyurethane and its hybrid covered yarns [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 306: 111958.
- [8] XIE Xiaoxu, HUANG Hong, ZHU Jing, et al. A spirally layered carbon nanotube-graphene/polyurethane composite yarn for highly sensitive and stretchable strain sensor [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 135: 105932.
- [9] LEE Jaehong, KWON Hyukho, SEO Jungmok, et al. Conductive fiber-based ultrasensitive textile pressure sensor for wearable electronics [J]. *Advanced Materials*,

- 2015,27(15):2433-2439.
- [10] JIN Y Q, BOON E P, LE L T, et al. Fabric-infused array of reduced graphene oxide sensors for mapping of skin temperatures [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018,280:92-98.
- [11] 陈慧, 王玺, 丁辛, 等. 基于全织物传感网络的温敏服装设计 [J]. *纺织学报*, 2020,41(3):118-123,129.
- CHEN Hui, WANG Xi, DING Xin, et al. Design of temperature-sensitive garment consisting of full fabric sensing networks [J]. *Journal of Textile Research*, 2020,41(3):118-123,129.
- [12] ZHOU Gengheng, BYUN Joon-Hyung, OH Youngseok, et al. Highly sensitive wearable textile-based humidity sensor made of high-strength, single-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) filaments [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017,9(5):4788-4797.
- [13] SMITH R E, TOTTI S, VELLIU E, et al. Development of a novel highly conductive and flexible cotton yarn for wearable pH sensor technology [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019,287:338-345.
- [14] RUI Kun, WANG Xiaoshan, DU Min, et al. Dual-function metal-organic framework-based wearable fibers for gas probing and energy storage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018,10(3):2837-2842.
- [15] 庄志山, 邱琳琳, 陈悦, 等. 柔性钙钛矿太阳能电池研究进展 [J]. *材料导报*, 2018,32(S2):14-17.
- ZHUANG Zhishan, QIU Linlin, CHEN Yue, et al. Research progress of flexible perovskite solar cells [J]. *Materials Reports*, 2018,32(S2):14-17.
- [16] HATAMVAND Mohammad, KAMRANI Ehsan, LIRACANTÚ Mónica, et al. Recent advances in fiber-shaped and planar-shaped textile solar cells [J]. *Nano Energy*, 2020,71:104609.
- [17] XIAO Bingchang, LIN Luyin. Tuning electrolyte configuration and composition for fiber-shaped dye-sensitized solar cell with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) gel electrolyte [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020,571:126-133.
- [18] LIU Guicheng, WANG Manxiang, WANG Hui, et al. Hierarchically structured photoanode with enhanced charge collection and light harvesting abilities for fiber-shaped dye-sensitized solar cells [J]. *Nano Energy*, 2018,49:95-102.
- [19] LIU Peng, GAO Zhen, XU Limin, et al. Polymer solar cell textiles with interlaced cathode and anode fibers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018,6(41):19947-19953.
- [20] SRIPADMANABHAN I S, ARAVIND V C, ORUGANTI K S P, et al. Nanogenerators as a sustainable power source: state of art, applications, and challenges [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2019,9(5):773.
- [21] WANG Donghong, HAN Cuiping, MO Funian, et al. Energy density issues of flexible energy storage devices [J]. *Energy Storage Materials*, 2020,28:264-292.
- [22] ZHENG Yuanyuan, ZHANG Qihao, JIN Wenlong, et al. Carbon nanotube yarn based thermoelectric textiles for harvesting thermal energy and powering electronics [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020,8(6):2984-2994.
- [23] 黄三庆, 林文阵, 陈佩珊, 等. 基于聚酯纤维制备纤维状柔性超级电容器 [J]. *电子元件与材料*, 2016(9):82-87.
- HUANG Sanqing, LIN Wenzhen, CHEN Peishan, et al. Preparation of all-solid flexible wire-shaped supercapacitors based on polyester fiber [J]. *Electronic Components and Materials*, 2016(9):82-87.
- [24] XU Qingli, LU Chunhong, SUN Shiyuan, et al. Electrochemical properties of PEDOT:PSS/V₂O₅ hybrid fiber based supercapacitors [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019,129:234-241.
- [25] MAO Ning, CHEN Wenchong, MENG Jie, et al. Enhanced electrochemical properties of hierarchically sheath-core aligned carbon nanofibers coated carbon fiber yarn electrode-based supercapacitor via polyaniline nanowire array modification [J]. *Journal of Power Sources*, 2018,399:406-413.
- [26] MENG Jie, NIE Wenqi, ZHANG Kun, et al. Enhancing electrochemical performance of graphene fiber-based supercapacitors by plasma treatment [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018,10(16):13652-13659.
- [27] ZHENG Xianhong, ZHANG Kun, YAO Lan, et al. Hierarchically porous sheath-core graphene-based fiber-shaped supercapacitors with high energy density [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018,6(3):896-907.
- [28] 刘凯琳. 电子智能纺织品在能源存储及转化方面的研究进展 [J]. *纺织导报*, 2020(4):66-72.
- LIU Kailin. Research progress of electronic smart textiles in energy storage and conversion [J]. *China Textile Leader*, 2020(4):66-72.
- [29] REN Jing, ZHANG Ye, BAI Wenyu, et al. Elastic and wearable wire-shaped lithium-ion battery with high electrochemical performance [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014,53(30):7864-7869.
- [30] ZHANG Chenjun, ZHU Jixin, LIN Huijuan, et al. Flexible fiber and fabric batteries [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018,3(10):1700302.
- [31] 张浩, 李俊, 赵婷婷, 等. 基于超薄 Al₂O₃ 栅绝缘层的低工作电压 IGZO 薄膜晶体管及其在共源极放大器中的应用 [J]. *发光学报*, 2020,41(4):451-460.

- ZHANG Hao, LI Jun, ZHAO Tingting, et al. Low operating voltage IGZO thin-film transistor based on ultrathin Al_2O_3 gate insulator and its application in common-source amplifier [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020,41(4):451-460.
- [32] KIM H M, KANG H W, HWANG D K, et al. Metal-insulator-semiconductor coaxial microfibers based on self-organization of organic semiconductor: polymer blend for weavable, fibriform organic field-effect transistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(16):2706-2714.
- [33] HEO J S, KIM T, BAN S G, et al. Thread-like CMOS logic circuits enabled by reel-processed single-walled carbon nanotube transistors via selective doping [J]. *Advanced Materials*, 2017,29(31):1701822.
- [34] HAMEDI Mahiar, FORCHHEIMER Robert, INGANÄS Olle. Towards woven logic from organic electronic fibres[J]. *Nature Materials*, 2007,6(5):357-362.
- [35] WANG Yuedan, QING Xing, ZHOU Quan, et al. The woven fiber organic electrochemical transistors based on polypyrrole nanowires/reduced graphene oxide composites for glucose sensing [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017,95:138-145.
- [36] KANG Ting-Kuo. Highly stretchable non-volatile nylon thread memory[J]. *Scientific Reports*, 2016,6:24406.
- [37] JO Anjae, SEO Youngdae, KO Museok, et al. Textile resistance switching memory for fabric electronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27 (15): 1605593.
- [38] 李琛, 黄根茂, 段炼, 等. 柔性有机发光二极管材料与器件研究进展[J]. *中国材料进展*, 2016,35(2): 101-107, 127.
- LI Chen, HUANG Genmao, DUAN Lian, et al. Recent advances in organic light-emitting diodes for flexible applications[J]. *Materials China*, 2016,35(2):101-107, 127.
- [39] JUNHEE C, SUB S Y, HWEE P C, et al. Junction-free electrospun Ag fiber electrodes for flexible organic light-emitting diodes[J]. *Small*, 2018,14(7):1702567.
- [40] KWON Seonil, KIM Hyuncheol, CHOI Seungyeop, et al. Weavable and highly efficient organic light-emitting fibers for wearable electronics: a scalable, low-temperature process[J]. *Nano Letters*, 2018,18(1): 347-356.