

可视化柔性可穿戴传感器研究进展

刘博扬^{1,2,3} 王冉冉^{*1,2} 孙静²

¹(国科大杭州高等研究院化学与材料科学学院, 杭州 310024)

²(中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

³(中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要 柔性可穿戴传感器具有轻质、共形性好和生物安全性高等特点,在军事、医疗健康和运动等领域展现出广阔的应用前景。可视化是柔性可穿戴传感器的一个重要发展方向,对于丰富传感器功能和扩展其应用领域具有重要意义。本文综述了近年来可视化柔性可穿戴传感器的研究和应用进展,总结了现有的可视化传感器种类及其作用机理,重点介绍了基于发光或变色进行可视化传感的柔性可穿戴传感器。最后,讨论了可视化柔性可穿戴传感器所面临的机遇和挑战。

关键词 可穿戴; 柔性; 可视化; 传感; 评述

柔性可穿戴传感器在下一代智能电子设备中具有巨大的应用潜力,凭借其与其皮肤优异的连接性能,正成为人体与环境之间实现无缝对接的桥梁。人们在健康监测、人机界面和人工智能等领域日益增加的需求正以惊人的速度推动柔性可穿戴传感器的发展。目前,柔性可穿戴传感器的功能研究主要集中于皮肤感知的模仿及人体状态的监测。皮肤感知包括触觉、压觉、振动觉、痛觉和温觉等,人类通过视觉对物体进行第一重感知,获取颜色和形状等信息并根据经验判断其可能存在的性质,再通过触摸、按压和揉捏等对物体的表面粗糙度、硬度和温度等进行第二重感知。人体状态监测包括生命体征(心率和血压等)及身体活动(关节弯曲等)。因此,力敏传感和温敏传感是柔性可穿戴传感器的重要功能。为完美实现这些功能,柔性可穿戴传感器应具有低模量、低重量、高贴合度、高耐磨性、高稳定性和高灵敏度等特点。由于柔性可穿戴传感器对便携性有很高要求,通常难以搭载数据处理与显示模块,因此传感结果的可视化是推进柔性可穿戴传感器走向应用的重要研究内容。

可视化指传感器通过颜色改变或发光的形式传递信息,能更加直观地展示传感的结果。对于传统的采集电信号方式,当传感器集成度较高、面积较大时,逐点采集电信号不仅需要较长的时间,而且需要复杂的连接线结构,限制了其只能在一定的场合应用。将感测元件赋予发光特性,从采集电信号转化为对可见光强度或颜色变化的检测,可在很大程度上简化传感器连接线的结构,减少信号采集时间,为高速并行压力分布采集提供了可能^[1]。本文将可视化分为变色型与发光型两种,介绍了近年来柔性可穿戴传感器在可视化方面的研究进展。

1 发光型可视化

发光型可视化是指传感器利用光传递信息,通过光的颜色、强度和色度等展示传感结果。根据材料发光的实现方式,通常分为力致发光、电致发光、光致发光和化学发光。在柔性可穿戴传感器领域,力致发光与电致发光的应用较为广泛。其中,电致发光材料或器件常搭配摩擦纳米发电机等元件实现自供电。此外,部分光波导传感器由于在运行时可随待测变量变化产生可视的光强或色度的改变,因此同样属于发光型可视化。

2022-09-30 收稿; 2022-11-08 接受

国家自然科学基金项目(No. 62122080)和上海市社会发展科技攻关项目(No. 22dz1205000)资助。

* E-mail: wangranran@mail.sic.ac.cn

1.1 力致发光

力致发光效应最早发现于 1605 年, Francis Bacon 在《Advanced of Learning》中记载了通过刮糖块产生的发光现象。但是,由于表征技术的限制,力致发光效应的研究进展缓慢。直到 20 世纪,得益于光电倍增管的发展,力致发光效应的研究取得了长足的进步。1978 年, Chandra 等^[2]提出将力致发光统一命名为 Mechanoluminescence (ML)。由于具有将机械能转化为光能的特殊性质,力致发光材料对冲击力、张力和压力等应力作用具有敏感的光学响应,因此在应力传感、显示、照明和成像等领域备受关注^[3]。

虽然力致发光现象由来已久,但由于其变化过程太短暂,难以观测,所以目前仍没有公认的理论能够解释整个过程。主流观点认为机械力可诱导电荷分离或束缚电荷位移(极化),从而激发各种发射过程。常用的弹性力致发光材料通常具有压电性,当施加机械力时,材料内部产生电场,诱导不同能级之间的电子跃迁,产生发光现象(图 1)。

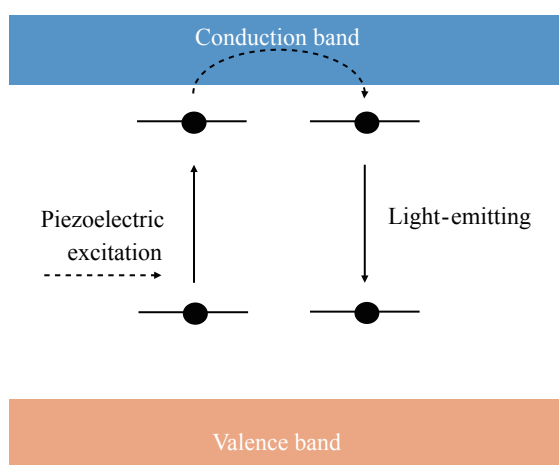


图1 弹性力致发光材料的发光机理

Fig.1 Schematic of luminescence mechanism of elastico-mechanoluminescence

基于力致发光的可视化柔性可穿戴传感器通常将力致发光材料与作为柔性衬底的聚二甲基硅氧烷 (PDMS)^[4-6]、聚偏二氟乙烯(PVDF)^[7-9]和聚氨酯(PU)^[10]等高分子材料结合。常用的力致发光材料通过可逆的弹性形变产生发光效应,如 ZnS 和 SrAl₂O₄ 等,其在力刺激的过程中不发生断裂或损坏,因此能够在多次施加机械力刺激的过程中重复产生发光现象,应用于柔性可穿戴传感器时具有很强的循环稳定性。Jeong 等^[11]将 ZnS:Cu²⁺嵌入 PDMS 制备了力致发光的柔性复合膜,其亮度最高可达 120 cd/m²,在 30000 次循环内 ML 强度基本保持稳定。

ZnS 和 SrAl₂O₄ 本身的 ML 强度较低,通过成分修饰或共掺杂的方法能够提高材料的 ML 性能^[12-13]。其中,共掺杂是提高材料 ML 强度的有力手段。Deng 等^[14]向 ZnS:Mn²⁺中共掺杂 Li⁺,发现当掺杂量为 4% 和 5% 时,材料的光致发光(PL)和 ML 强度分别增加了 338% 和 610%。1999 年, Matsuzawa 等^[15]向 SrAl₂O₄:Eu²⁺体系中加入镝离子(Dy³⁺),获得了非常明亮且余辉时间超长的磷光,该发现使 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺成为最常用的荧光粉之一。

除掺杂外,从力学角度出发提高材料的 ML 性能也是一种可行的方法。Qian 等^[16]通过向 PDMS 中掺杂纳米 SiO₂ 颗粒将应力集中在 ZnS:M²⁺(Mn/Cu)@Al₂O₃(ZMP)上,使 ZMP 的 ML 强度提升了 4 倍,以弱刺激实现了强烈的力致发光现象(图 2A)。

力致发光材料的发光强度随载荷变化的性质使其能够广泛应用于应力传感。Wang 等^[17]基于 ZnS/Mn 颗粒设计了用于个性化笔迹动态压力映射的柔性压力传感器矩阵装置,可记录手写签名和签名人的签名习惯(图 2B)。该传感装置响应范围为 0.6~50 MPa,响应时间低至 10 ms,空间分辨率高达 100 μm 且稳定性强,10000 次弯曲循环内性能几乎不衰减。通过对实时捕获的发光图像进行灰度提取可得到反映笔迹的动态压力信息(图 2C);通过提取固定时间间隔内的笔迹并叠加显示为连续的图像,能够动态监控签名速度。该装置收集了更多独特和可靠的个性化信息,为实现更高级别的安全性提供了

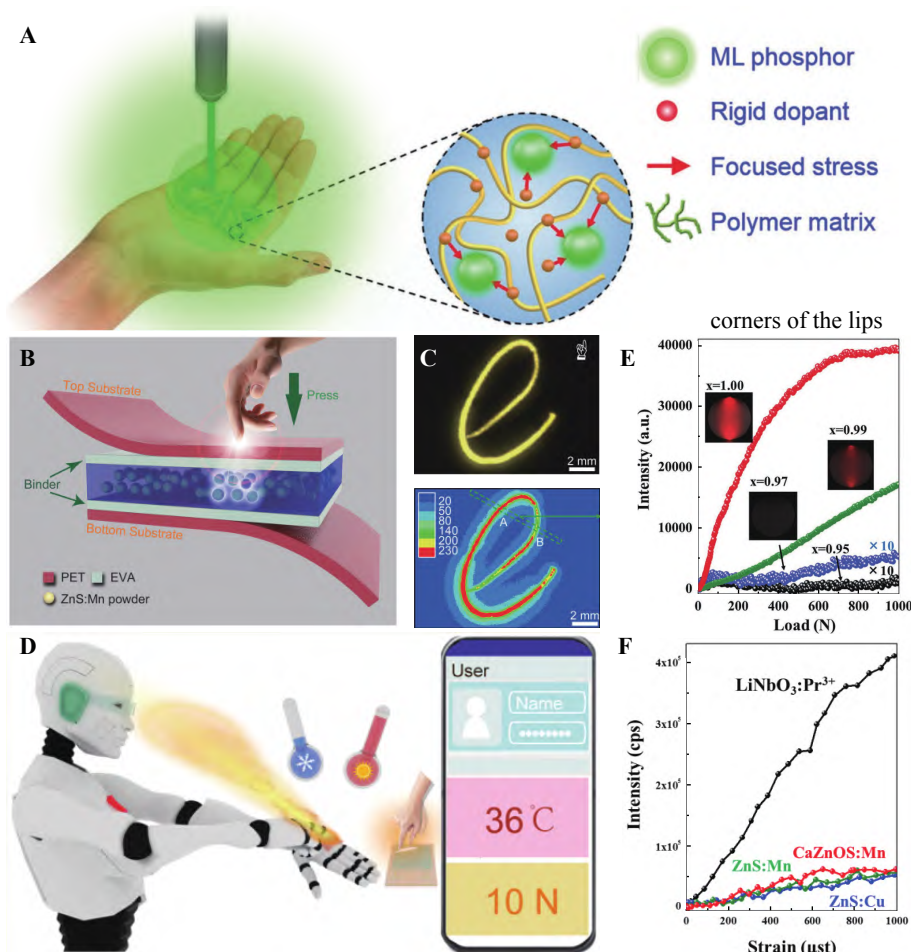


图2 (A)SiO₂ 纳米颗粒增强力致发光(ML)^[16]; (B)基于力致发光的压力映射^[17]; (C)手写的“e”产生的动态压力分布可视化^[17]; (D)基于 ZnS-CaZnOS 的双模传感^[19]; (E)不同 x 值的 Li _{x} NbO₃:Pr³⁺ 的 ML 强度比较^[20]; (F)LiNbO₃:Pr³⁺、CaZnOS:Mn、ZnS:Mn 和 ZnS:Cu 在拉伸应变测试中的 ML 强度比较^[20]

Fig.2 (A) SiO₂ nanoparticles enhanced mechanoluminescence (ML) ^[16]; (B) Pressure mapping based on ML, schematic configuration of devices^[17]; (C) Visualization of dynamic pressure distributions generated from handwritten “e” ^[17]; (D) Dual-mode sensors based on ZnS-CaZnOS^[19]; (E) Comparison of ML intensities for Li _{x} NbO₃:Pr³⁺ with different x values^[20]; (F) Comparison of ML intensities for the LiNbO₃:Pr³⁺, CaZnOS:Mn, ZnS:Mn and ZnS:Cu sheet during the tensile strain test^[20]

新的途径。

近年来,随着对 ZnS 和 SrAl₂O₄ 等材料的研究不断深入,季氧硫化物、氧代次氨基硅酸盐、铈酸盐和锡酸盐等新型弹性力致发光材料也得到了开发^[18]。Ma 等^[19]基于 ZnS-CaZnOS 力致发光颗粒开发了同时具备触觉传感与温度传感功能的双模传感器(图 2D)。利用力致发光颗粒将触觉信号转换为光信号,可检测最低 2 N 的压力。通过 PEDOT:PSS 材料的热阻效应将温度信号转换为电信号,能够以-0.6%/℃的灵敏度检测 21~60 ℃ 的温度。力致发光材料将力信号直接转换为光信号,无需复杂算法解耦即可直观地展示传感结果,与测定其它物理量的传感元件进行集成,为解决多模态传感器的信号干扰问题提供了一种有效的方法。Tu 等^[20]调控 Li _{x} NbO₃:Pr³⁺ 中 Li 与 Nb 的比例,发现当 $x=1$ 时,材料具有最佳 ML 性能(图 2E),在 1000 μ st 应变下发光强度超过 4×10^5 cps,远高于 ZnS:Cu 等传统弹性力致发光材料(图 2F),并且在 0~10 μ st 的微应变范围内仍具有 10^3 Pa 的灵敏度;在无紫外光激发的情况下,循环性能与 ZnS:Cu 相当。

1.2 电致发光

电致发光是指物质在电流通过时或处于电场中时的发光现象,是一个使电能转换为光能的过程。用于可视化柔性传感器时,电致发光材料常与各类输出电信号的传感器或具有传感功能的自供电元件进

行集成,最终将电信号的变化转换为可视的光信号的变化。

Koo 等^[21]将心电图信号检测设备与颜色随电压可调的有机发光二极管(OLED)结合,制备了一套适用于家庭护理的心电图监测系统(图 3A)。该系统首先通过贴在腕部探测脉搏的可穿戴心电信号传感器

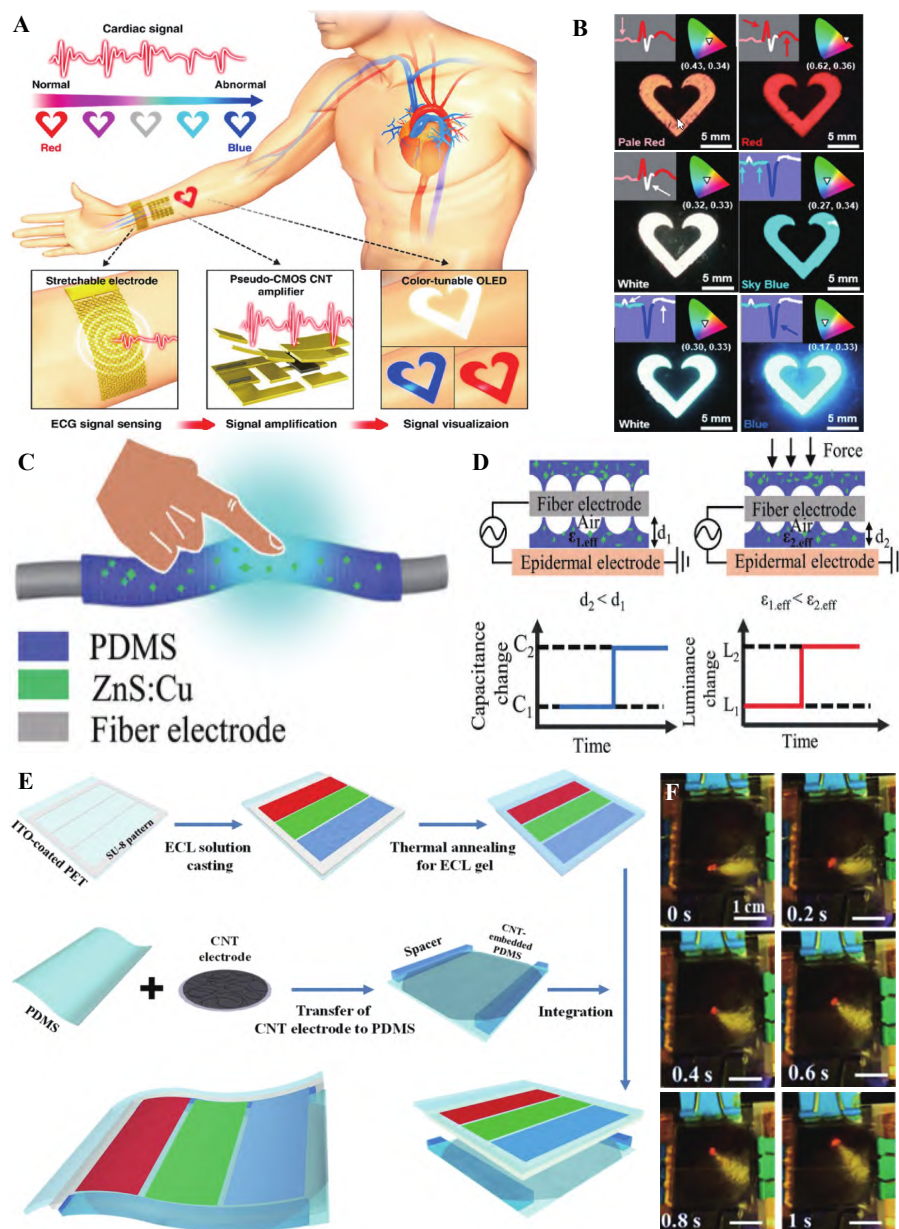


图3 基于电致发光的传感: (A)可穿戴实时心率监测系统示意图^[21]; (B)颜色可控有机发光二极管的实时颜色变化,与测量的心电图信号形状同步,左侧插图表示颜色对应的心电图区域,右侧插图表示颜色相应的色度图坐标^[21]; (C)纤维发光压力传感器(FLPS)装置结构示意图^[22]; (D)带有表皮电极的FLPS的工作原理^[22]; (E)基于电致化学发光的可穿戴半透明压敏发光传感器的制备过程示意图^[24]; (F)监测连续外部刺激的可视化传感器^[24]

Fig.3 Electroluminescence based sensing: (A) Schematic illustration of the real-time wearable cardiac-monitoring system^[21]; (B) Real-time color changes of the color-tunable organic light-emitting diode, synchronized with the shape of the measured normal electrocardiogram (ECG) signal. The insets indicate (left) the region of ECG signal for respective color emission and (right) corresponding CIE coordinates^[21]; (C) Schematic of the device structure of the fiber-shaped light-emitting pressure sensor (FLPS)^[22]; (D) Working principle of the FLPS with an epidermal electrode^[22]; (E) Schematic of the fabrication process for the wearable and semitransparent pressure-sensitive light-emitting sensor based on electrochemiluminescence^[24]; (F) A sensor for visualizing the movements of continuous external stimuli^[24]

采集心电信号,然后传输至由4个碳纳米管晶体管组成的p沟道金属氧化物半导体(p-MOS)逆变器进行信号放大,并使用数据采集芯片进行信号处理,最后输出电压调节OLED色彩变化。在心电图PQRST波正常时发出红光或淡红光,依据心梗时的心电图模型识别异常心电信号,发出淡蓝光或蓝光(图3B)。该系统的开发有助于摆脱传统心电监测需要专业的医生进行监控与分析的限制。

磷光体是一种产生冷发光现象的物质,一般是各种过渡金属化合物或稀土金属化合物。 $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ ^[11]是一种磷光体,可在电场中产生发光现象。Zhou等^[22]以嵌入 $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ 电致发光磷光体的聚合物为鞘层,以碳纤维电极为芯,制备了一种纤维式的发光压力传感器(图3C)。当施加压力时,表皮作为接地电极与碳纤维构成平行板电容器,并且 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{PDMS}$ 电致发光层显著变形,导致厚度减小,因此,在相同电压下的电场强度增大,电致发光层发光强度也增大(图3D)。这种传感器的电容灵敏度高达 16.81 N^{-1} ,检出限为 0.098 mN ,循环稳定性可达到1500次以上。以该纤维编织为智能纺织品,可直接覆盖在人体皮肤上,监测手指运动或面部表情等活动。

电致化学发光(ECL)是在电极表面产生激发态自由基粒子,然后经过电子转移反应形成激发态发光的过程^[23]。Kwon等^[24]利用ECL制备了一种可穿戴半透明的压敏发光传感器(图3E)。该传感器采用搭载了锡氧化物的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)及嵌入了碳纳米管的PDMS作为电极,当受到外部刺激时,电极间电势差发生改变,ECL层中的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ir}-(\text{Fppy})_2(\text{dmb})\text{PF}_6$ 、9,10-二联苯蒽(DPA)等发光体在电极表面发生氧化还原反应,分别产生不同强度的红、绿、蓝三色光并混合,通过不同的颜色显示外部应力的的大小,因此具有视觉报警功能。传感器可在 6.0 V 左右的低电压下工作,对人体潜在威胁小;响应速度快,可及时显示着力点的位置及其运动轨迹(图3F);可重复性强,在弯曲半径为 10 mm 、电压 5.0 V 及 300 Hz 的条件下进行机械弯曲实验,2000次循环内亮度恒定为 55.4 cd/m^2 。

1.3 光波导

光波导是引导光波在其中传播的介质装置。传统刚性光波导无法满足柔性电子的需求,因此光波导材料的柔性化是可穿戴领域研究的热点之一。当波导材料受到挤压时,局部波导损耗增加导致漏光,一方面可直接由肉眼观察,另一方面也可由波导末端的接收器定量解析光信号的变化,从而得到与应力相关的信息。Zhao等^[25]针对软体机器人的大形变传感难题,提出了基于弹性可拉伸光波导的传感方案,实现了软体智能假肢嵌入多模态传感功能。此智能假肢不仅可侦测形状和纹理,还可根据3种波导的应力分析侦测不同测试对象的柔软度,实现了智能手对人手触觉功能的仿生。Bai等^[26]受到硅基分布式光纤传感器启发,开发了一种可拉伸的多模态传感光波导(SLIMS)。这种设备包含一对聚氨酯弹性纤芯,其中一个纤芯是透明的,另一个纤芯则在其内部4个离散区域中掺杂了染料,并连接到一个发光二极管,每个纤芯均与一个RGB传感芯片连接。光线在光波导内部发生衰减全内反射。通过观察两个核心的色度和强度输出,可确定形变的位置、模式和大小(图4A)。该研究组据此设计了一款采用3D技术打印的手套,每根手指上均搭载了SLIMS。该手套由锂电池供电,通过蓝牙发送数据至软件,可实时重构手指的运动(图4B)。

Zhang等^[27]将微纳玻璃光纤嵌入PDMS中,制备了皮肤式的可穿戴光学传感器,灵敏度可达到 1870 kPa^{-1} ,检出限为 7 mPa ,响应时间低至 $10\text{ }\mu\text{s}$ 。当受到外力刺激时,波导由传输模式转变为辐射模式,可在形变位点产生清晰的可见光。该研究组据此制备了一种光学数据手套,可检测 $0\sim 90^\circ$ 的关节弯曲(图4C),分辨率可达到 0.2° (图4D)。此类光波导传感通常具有高灵敏度、高响应速度和无信号串扰等特点,但其检测范围通常较窄,较小的应变即可损耗波导内所有光能。因此,在保留高灵敏度的基础上拓宽光波导传感的检测范围是研究的重点。

2 变色型可视化

除利用发光传递信息外,利用物质颜色改变传递信息也是可视化的途径之一。热致变色、电致变色和结构色均是当前较热门的研究领域。柔性热致变色材料可直接用于可穿戴温度传感器。电致变色材料则需要首先受到力、光等刺激,使材料电性质发生变化,进而达到传感的目的。结构色材料由于可直接对应变产生响应,因此一般用于应变传感,部分情况下也可响应温度变化。

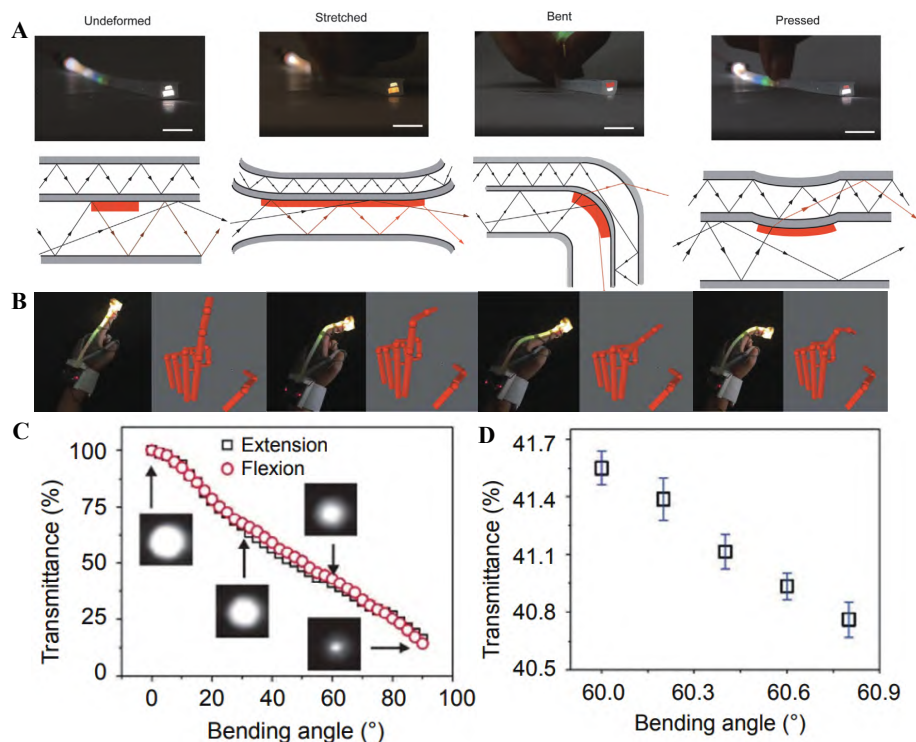


图4 基于光波导的传感: (A)可拉伸的多模态传感光波导在未变形、拉伸、弯曲和按压时的光输出及光路图,比例尺为1 cm^[26]; (B)使用矢量和模型实时重构多关节弯曲^[26]; (C)典型皮肤式可穿戴光学传感器(SLWOS)的弯曲角度相关输出^[27]; (D)弯曲角度为60.0°~60.8°时SLWOS的输出^[27]

Fig.4 Optical waveguide based sensing: (A) Optical outputs and ray diagrams of stretchable lightguide for multimodal sensing when it is undeformed, stretched, bent, and pressed, the scale bar is 1 cm^[26]; (B) Real-time reconstruction of multi joint bending using the vector sum model^[26]; (C) Bending-angle-dependent output of a typical skin-like wearable optical sensor (SLWOS)^[27]; (D) Close-up view of the SLWOS output within bending angles of 60.0°–60.8°^[27]

2.1 热致变色

热致变色是指物质颜色随温度发生改变的现象,使得该过程能够可逆进行的材料称为可逆热变色材料,这种材料具有及时反映温度变化的能力,可应用于温敏变色型可视化传感中。常用热致变色材料有金属配合物^[28-30]、金/银纳米颗粒^[31-33]和液晶^[34-36]等。热致变色的机理可概括为物质结构的变化、分子内电子转移平衡以及分子间的质子得失^[37]。

铬基热致变色膜是一种工艺简单、易于制造的柔性热致变色材料,热刺激可引起其配位环境发生改变和分子晶体堆积方式重排,导致膜颜色发生变化,但其存在颜色恢复慢、响应滞后等问题。Park等^[38]利用纳米级裂纹的应变传感器将外力刺激转化为电阻变化,引起焦耳发热(图5B),再结合铬基热致变色膜,制作出能够可视化应变低于2%的传感器(图5C)。受到白蚁丘结构启发,该研究组在热致变色层中制作出类似结构,以加快冷却速度(图5A),使得热致变色层的颜色恢复时间降低至0.6 s。

Choe等^[39]将基于金纳米粒子的热响应等离子体微凝胶与可拉伸水凝胶膜结合,制备出了一种可穿戴的智能比色贴片(图5D)。该贴片的颜色来源于局域表面等离子体共振,当人体温度发生变化时,等离子体纳米颗粒粒子间距离改变,导致其颜色发生变化(图5E)。该方法采用比色法即可测定,无需复杂昂贵的分析仪器。与光子晶体、热致变色染料和液晶等相比,等离子体纳米结构具有无角度依赖性色差、颜色显示时间长和无需外部电场等优势。该贴片的温度传感分辨率可达到0.2 °C,温度检测范围为25~40 °C,响应时间为1 s,最大拉伸率为90%,温度响应能力几乎不受环境因素干扰。

液晶是某些物质在熔融状态或被溶解后,兼具了晶态物质分子的各向异性而有序排列及液体易流动性的状态。部分液晶在受热后,内部沿分子层法线方向排列为螺旋状结构,使入射光发生衍射,并且其

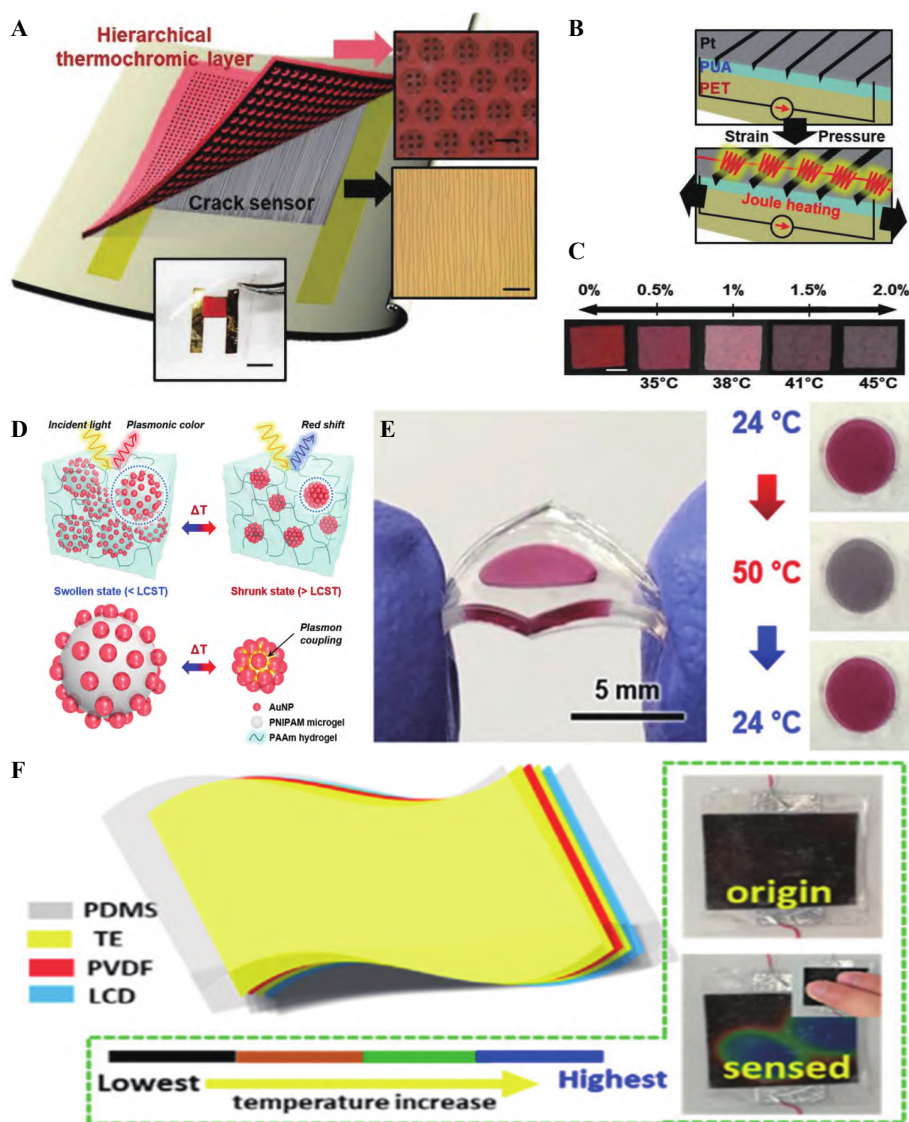


图5 (A)基于纳米级裂纹的传感器与分层热致变色膜组装^[38]; (B)基于纳米级裂纹的热致变色传感器的焦耳加热机制示意图^[38]; (C)通过改变温度使热致变色膜产生颜色变化,比例尺为 2 mm^[38]; (D)聚丙烯酰胺水凝胶中质子微凝胶在膨胀和收缩状态下的示意图^[39]; (E)柔性质子微凝胶薄膜在 24 °C 及加热和冷却 5 s 后的图片^[39]; (F)由透明纳米发电机和液晶集成的智能设备示意图(左),用人的手指触摸液晶进行可视化温度传感(右)^[40]

Fig.5 (A) Nanoscale crack-based sensor assembled with hierarchical thermochromic membrane^[38]; (B) Schematic of the joule heating mechanism in the nanoscale crack-based thermochromic sensor^[38]; (C) Color changes of the thermochromic membrane by changing temperature, the scale bar is 2 mm^[38]; (D) Schematic illustration of the plasmonic microgels in the polyacrylamide hydrogel under swollen and shrunk states^[39]; (E) Pictures of the flexible plasmonic microgel films at 24 °C and after heating and cooling for 5 s^[39]; (F) Schematic diagram of the smart device integrated by transparent nanogenerator and liquid crystal (left). Liquid crystal touched with human finger for temperature sensing visually (right)^[40]

螺距随温度发生变化,导致布拉格衍射光的波长发生变化,进而改变液晶的颜色,因此在一定温度范围内具有热致变色的性质。Sun 等^[40]基于高性能透明电极开发出一种新型、柔性和生物相容的摩擦电-压电-热释电混合纳米发电机,其内部银纳米线仿照叶脉网络结构进行排列,兼具高透射率与低薄层电阻。高透明度搭配具有变色特性的薄膜可额外增加可视化的功能,该研究组将其与具有热致变色特性的液晶薄膜集成,得到一种可通过颜色辨别温度的温度传感器,当使用手指触摸时,触摸的中心区域显示为蓝色,而外围区域显示为绿色和酒红色,显示出人体手指相关区域的不同温度(图 5F)。该研究有助于实现低成

本的压力和温度等自供电传感,在医疗监测、能量转换和可穿戴电子设备等领域具有广阔的应用前景。

2.2 电致变色

电致变色材料具有通过电子转移过程或电化学电位引起变色、着色或漂白的性质,主要分为金属氧化物、紫罗碱、共轭导电聚合物、金属配位络合物和金属六氰基甲烷酯等类别,在商业上已得到广泛应用,如防眩光汽车后视镜、智能窗户、电致变色太阳镜和变色织物等^[41]。常用于柔性传感结果可视化的主要材料为各类金属氧化物及以聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)为主的共轭导电聚合物。

三氧化钨(WO_3)是一种高禁带半导体,是研究最广泛的电致变色材料。Han 等^[42]将压电材料 ZnO 与 WO_3 结合,设计出一种可在受到外部压力时变化颜色,并在无外界帮助下记录压力的压力可视化及记录系统(图 6A)。当对系统施加局部压力时,ZnO 纳米线的两端产生极化电荷,引起系统中传输电流的变化,从而调节 WO_3 薄膜的颜色。基于 WO_3 材料的颜色记忆效应,该系统可在无需计算机辅助的情况下记录施加的压力,在人机交互和智能机器人等领域拥有广阔的应用前景。

铜锡氧化物是 OLED 屏幕的主要结构,广泛用于各种显示器和光学镀膜等元件的制作。Qiu 等^[43]以柔性 Ti 箔与 TiO_2 纳米管作为光阳极、柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯/铜锡氧化物与普鲁士蓝作为电致变色对电极,开发出一种基于光电化学电池(PECC)的紫外光探测系统(图 6B)。该系统集成了可穿戴、自供电及可视化等功能,当暴露在紫外光下时,对电极由深蓝色逐渐变透明,因此可通过脱色程度直观地判断紫外线的强度(图 6C)。该系统的传感灵敏度在波长 360 nm 处取得峰值 78.3 mA/W,可检测低于 $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 强度的紫外线;响应迅速,响应时间为 0.04 s,衰减时间为 0.06 s;稳定可靠,承受 200 次弯曲后性能仅有少量衰减。该研究组据此设计了一款低成本的腕式紫外光探测器,可在多种场合进行个人紫外辐射监测。该智能探测系统在自供电智能传感和可穿戴医疗电子领域均具有应用潜力,未来可扩展应用于其它可穿戴电子设备。

体液监测是可穿戴柔性传感器的重要功能之一。在保证器件便携轻薄的基础上,简洁高效地可视化传感结果仍是可视化传感器研究领域亟待解决的问题。Yin 等^[44]提出了基于电致变色的显示方案,在智能化与便携性之间达成了平衡,为可视化传感器的发展提供了样本。该研究组采用可检测汗液中葡萄糖、乳酸等多种代谢物质的可拉伸的酶和电位电化学传感器作为传感元件,将传感结果传输至一个低功

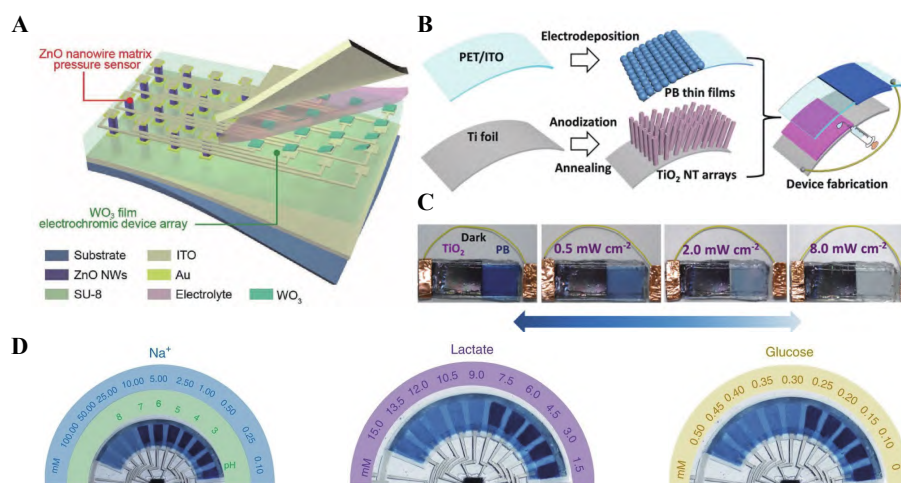


图6 基于电致变色的传感:(A)压力可视化及记录系统结构示意图^[42];(B)可视化、自供电的柔性紫外光探测器的制备过程^[43];(C)不同紫外光照射强度下柔性装置的光学照片^[43];(D)不同 pH 值(绿色)、钠(蓝色)、乳酸(紫色)、葡萄糖(黄色)浓度对应的像素数^[44]

Fig.6 Electrochromic based sensing: (A) Schematic illustration of the structure of the pressure visualization and recording system^[42]; (B) Fabrication procedure of the visualized, self-powered, and flexible ultraviolet photodetector^[43]; (C) Optical photographs of the flexible device without and with different ultraviolet illumination intensities^[43]; (D) Number of pixels corresponding to different pH and concentrations of Na^+ (blue), lactate (purple) and glucose (yellow)^[44]

耗微控制单元芯片中进行处理,通过控制 10 个聚 PEDOT:PSS 基电致变色像素的变色数目显示传感结果。浓度越高,由浅色变深色的像素数目越多(图 6D)。微控制单元芯片由可拉伸的 $\text{Ag}_2\text{O-Zn}$ 电池供电,所有组件在定制的弹性基体上集成,由导电银油墨进行互联,整个装置呈贴片状,无需与外部设备进行任何有线或无线连接。实验结果表明,进行 1500 次 20%应变下的拉伸循环与 10000 次开关循环后,该装置的性能仍能保持稳定。

2.3 结构色

结构色与色素着色无关,通常产生于光的干涉、衍射、折射和漫反射,如亚微米周期结构引起的布拉格衍射和双折射材料的色偏振。结构色材料的微观结构可能受温度和应力等影响发生改变,导致颜色发生改变,因此是一种优秀的可视化材料。常见结构色材料有光子晶体、液晶和光子玻璃等^[45]。由于在 2.1 节中已论述了结构色材料在热致变色领域的应用,因此本节主要展示其应用于力致变色时的传感表现。

光子晶体是指具有光子带隙特性的人造周期性电介质结构,光子带隙中特定波长的光会被选择性反射,进而产生结构色(SC)。Park 等^[46]开发了一种高度可伸缩的大应变电容传感器(图 7A),其中包含一种基于应变响应结构色的自组装嵌段共聚物光子晶体膜。这种膜的结构色初始为红色,受到缓慢拉伸时,膜内纳米结构的平均周期性距离发生变化,导致其最大反射率处波长发生蓝移,红色逐渐变化为绿色(图 7B);当应变接近 100%时,结构色接近蓝色。该传感器电容应变曲线的斜率值 $\text{GF}=0.6$;响应速度快,在 25%应变下响应时间为 80 ms;稳定可靠,50%拉伸/恢复循环 5000 次后,电容衰减低于 5%。

反蛋白石支架也是一种光子晶体。Wang 等^[47]受贻贝的强粘附能力、眼球的润滑机制及多种响应性结构色现象的启发,开发了一种具有各向异性表面附着力的仿生结构色贴片(图 7C)。这种贴片的材料是由反蛋白石支架、粘附性聚多巴胺(PDA)及抗粘附性聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)组成的混合水凝胶,具有修复受损组织的功能。由于反蛋白石支架是一种结构色材料,受到应力作用时会改变颜色(图 7D),因此该贴片可在修复创面的同时监测并反馈心跳活动,其机械变色响应快速且可逆,在传感方面具有良好的应用潜力。

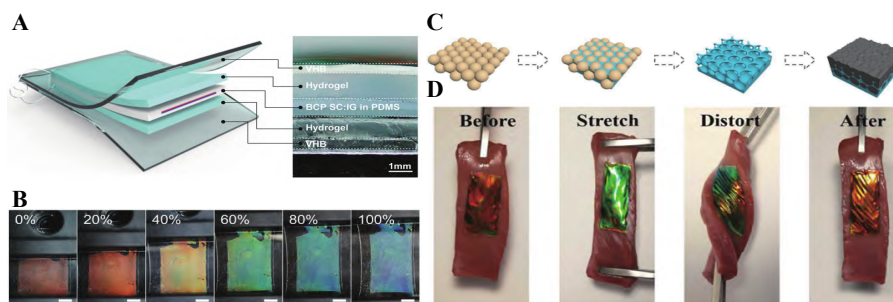


图7 基于结构色的传感:(A)自组装嵌段共聚物结构色应变传感器示意图^[46];(B)传感器随应变变化的照片^[46];(C)聚多巴胺浸润的聚乙二醇二丙烯酸酯水凝胶反蛋白石膜的生成过程示意图^[47];(D)粘附在猪心肌组织上的仿生结构色贴片照片^[47]

Fig.7 Structure color based sensing: (A) Schematic illustration of a block copolymer structure color strain sensor^[46]; (B) Photographs of the sensor as a function of strain^[46]; (C) Schematic diagram of the generation process of the polydopamine-infiltrated poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogel inverse opal film^[47]; (D) Photographs of the bioinspired structural color patch adhered on porcine myocardium tissue^[47]

3 总结与展望

本文介绍了柔性可穿戴传感器的发光型及变色型两种可视化方式及其常见实现方法,如力致发光、电致发光、光波导、热致变色、电致变色和结构色等。智能终端的大规模普及引发了可穿戴电子器件的研发热潮,市场对于可穿戴电子器件的轻量化及更精细的功能需求催生了柔性可穿戴电子器件的出现,可视化作为一种解决多模态传感中的信号干扰、数据分析所需成本等方法得到广泛研究。

虽然具有可视化功能的柔性可穿戴传感器的设计在近年的研究中变得更加合理与成熟,但可视化研究仍大多局限于较为基础的即时温度和应力应变等信息,并且由于肉眼的局限性,在实际使用过程中通常只能获得定性而非定量的分析结果。如何利用这些可视化方案对更多物理量实现便捷和精准的量化感知仍是亟待攻克的难题。为了应对更复杂、更高能耗的信息处理需求,同时提升传感器的便携性和舒适性,摆脱引线的限制,亟待升级便携式能源的柔性化及自驱动技术。此外,研究者还需继续提高传感器的灵敏度、检测范围、响应时间和集成度等,并降低制造成本。随着材料科学、智能传感的进一步发展,未来可视化柔性可穿戴传感器将得到更深入的开发和更广泛的应用。

References

- [1] PAN Xiao-Jun, BAO Rong-Rong, PAN Cao-Feng. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2021, 42(8): 2359-2373.
潘晓君, 鲍容容, 潘曹峰. *高等学校化学学报*, 2021, 42(8): 2359-2373.
- [2] CHANDRA B P, SHRIVASTAVA K K. *J. Phys. Chem. Solids*, 1978, 39(9): 939-940.
- [3] LIU Ming-Li, WU Qi, SHI Hui-Fang, AN Zhong-Fu, HUANG Wei. *Acta Chim. Sin.*, 2018, 76(4): 246-258.
刘明丽, 吴琪, 史慧芳, 安众福, 黄维. *化学学报*, 2018, 76(4): 246-258.
- [4] GUO X, BIAN J, BAI Y, MA Z, YANG S, WANG Z. *Chem. Phys. Lett.*, 2022, 787: 139235.
- [5] WANG W, WANG Z B, ZHANG J, ZHOU J, DONG W, WANG Y. *Nano Energy*, 2022, 94: 106920.
- [6] BAI Y Q, GUO X P, TIAN B R, LIANG Y M, PENG D F, WANG Z F. *Adv. Sci.*, 2022: 2203249.
- [7] WANG F L, WANG F L, WANG X D, WANG S C, JIANG J F, LIU Q L, HAO X T, HAN L, WANG J J, PAN C F, LIU H, SANG Y H. *Nano Energy*, 2019, 63: 7.
- [8] LEE H, CHO E, KERKES T W, KWON S L, YUN G J, KIM J. *Polymers*, 2020, 12(8): 1720.
- [9] LI H, ZHANG Y, DAI H, TONG W, ZHOU Y, ZHAO J, AN Q. *Nanoscale*, 2018, 10(12): 5489-5495.
- [10] LV S, HAN Y, SHUAI L, CHEN B, WAN J. *J. Lumin.*, 2021, 239: 118303.
- [11] JEONG S M, SONG S, LEE S K, CHOI B. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(5): 5.
- [12] ZHAO Y, DU J, WU X, WANG Y, POELMAN D. *J. Lumin.*, 2020, 220: 117035.
- [13] DU J, POELMAN D. *Ceramics Int.*, 2019, 45(7): 8345-8353.
- [14] DENG Y, WEI J, SUN J, ZHANG Y, DONG L, SHAN C X. *J. Lumin.*, 2020, 225: 117364.
- [15] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, MURAYAMA Y. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(8): 2670-2673.
- [16] QIAN X, CAI Z, SU M, LI F, FANG W, LI Y, ZHOU X, LI Q, FENG X, LI W, HU X, WANG X, PAN C, SONG Y. *Adv. Mater.*, 2018, 30(25): 1800291.
- [17] WANG X, ZHANG H, YU R, DONG L, PENG D, ZHANG A, ZHANG Y, LIU H, PAN C, WANG Z L. *Adv. Mater.*, 2015, 27(14): 2324-2331.
- [18] CHEN B, ZHANG X, WANG F. *Acc. Mater. Res.*, 2021, 2(5): 364-373.
- [19] MA X, WANG C, WEI R, HE J, LI J, LIU X, HUANG F, GE S, TAO J, YUAN Z, CHEN P, PENG D, PAN C. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2789-2797.
- [20] TU D, XU C N, YOSHIDA A, FUJIHALA M, HIROTSU J, ZHENG X G. *Adv. Mater.*, 2017, 29(22): 1606914.
- [21] KOO J H, JEONG S, SHIM H J, SON D, KIM J, KIM D C, CHOI S, HONG J I, KIM D H. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10032-10041.
- [22] ZHOU X, XU X, ZUO Y, LIAO M, SHI X, CHEN C, XIE S, ZHOU P, SUN X, PENG H. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(3): 935-942.
- [23] CUI Lin, WANG Peng-Yu, WANG Cheng-Ming, ZHANG Chun-Yang. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2021, 49(5): 665-675.
崔琳, 王鹏雨, 王成铭, 张春阳. *分析化学*, 2021, 49(5): 665-675.
- [24] KWON D K, MYOUNG J M. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8716-8723.
- [25] ZHAO H, O'BRIEN K, LI S, SHEPHERD R F. *Sci. Robot.*, 2016, 1(1): eaai7529.
- [26] BAI H, LI S, BARREIROS J, TU Y, POLLOCK C R, SHEPHERD R F. *Science*, 2020, 370(6518): 848-852.
- [27] ZHANG L, PAN J, ZHANG Z, WU H, YAO N, CAI D W, XU Y X, ZHANG J, SUN G F, WANG L Q, GENG W D, JIN W G, FANG W, DI D W, TONG L M. *Opto-Electron. Adv.*, 2020, 3(3): 190022.
- [28] WANG L, WEI Z, RAO W, YOU X, LIU J, LIU Y, CAI H. *Inorg. Chem. Commun.*, 2021, 130: 108702.
- [29] MA Y, DONG Y F, LIU S Y, SHE P Y, LU J Y, LIU S J, HUANG W, ZHAO Q. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 6.
- [30] KACZMAREK A M, MAEGAWA Y, ABALYMOV A, SKIRTACH A G, INAGAKI S, VAN DER VOORT P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(11): 13540-13550.
- [31] LI Z, ZHANG J, JIN J, YANG F, ALEISA R, YIN Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(38): 15791-15799.
- [32] HAN X, LUAN X, SU H, LI J, YUAN S, LEI Z, PEI Y, WANG Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(6): 2309-2312.

- [33] ZHANG S, LI Y, FENG L, XUE Q, GAO Z, TUNG C, SUN D. *Nano Res.*, 2021, 14(10): 3343-3351.
- [34] STRIŽIĆ JAKOVLJEVIĆ M, LOZO B, GUNDE M K. *Crystals*, 2021, 11(8): 876.
- [35] TRAN L V, SLABAUGH C D. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2019, 137: 229-241.
- [36] GUAN Y, ZHANG L, WANG D, WEST J L, FU S. *Mater. Des.*, 2018, 147: 28-34.
- [37] LIANG Xiao-Rui, ZHANG Yong, ZHANG Li-Chun. *Chem. Eng.*, 2009, 23(5): 56-58, 62.
梁小蕊, 张勇, 张立春. *化学工程师*, 2009, 23(5): 56-58, 62.
- [38] PARK B, KIM J U, KIM J, TAHK D, JEONG C, OK J, SHIN J H, KANG D, KIM T I. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(40): 1903360.
- [39] CHOE A, YEOM J, SHANKER R, KIM M P, KANG S, KO H. *NPG Asia Mater.*, 2018, 10(9): 912-922.
- [40] SUN J G, YANG T N, WANG C Y, CHEN L J. *Nano Energy*, 2018, 48: 383-390.
- [41] MORTIMER R J. *Electrochromic Materials. Annual Review of Materials Research: Annual Reviews Inc.* 2011: 241-268.
- [42] HAN X, DU W, CHEN M, WANG X, ZHANG X, LI X, LI J, PENG Z, PAN C, WANG Z L. *Adv. Mater.*, 2017, 29(26): 1701253.
- [43] QIU M, SUN P, LIU Y, HUANG Q, ZHAO C, LI Z, MAI W. *Adv. Mater. Technol.*, 2018, 3(2): 1700288.
- [44] YIN L, CAO M, KIM K N, LIN M, MOON J M, SEMPIONATTO J R, YU J, LIU R, WICKER C, TRIFONOV A, ZHANG F, HU H, MORETO J R, GO J, XU S, WANG J. *Nat. Electron.*, 2022, 5(10): 694-705.
- [45] HONG W, YUAN Z, CHEN X. *Small*, 2020, 16(16): 1907626.
- [46] PARK T H, YU S, CHO S H, KANG H S, KIM Y, KIM M J, EOH H, PARK C, JEONG B, LEE S W, RYU D Y, HUH J, PARK C. *NPG Asia Mater.*, 2018, 10(4): 328-339.
- [47] WANG Y, SHANG L, CHEN G, SUN L, ZHANG X, ZHAO Y. *Sci. Adv.*, 2020, 6(4): eaax8258.

Advances in Visualization of Flexible Wearable Sensors

LIU Bo-Yang^{1,2,3}, WANG Ran-Ran^{*1,2}, SUN Jing²

¹(School of Chemistry and Materials Science, Hangzhou Institute for Advanced Study,
University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China)

²(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China)

³(Center of Materials Science and Optoelectronic Engineering, University of Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100049, China)

Abstract Because of the light weight, good conformability and high biosafety, flexible wearable sensors show broad application prospects in military, healthcare, medical and sports areas. Visualization is an important direction for the development of flexible wearable sensors, which is significant to enrich their functions and expand their application areas. This paper reviewed the progress of visualized flexible wearable sensors in recent years, summarized the existing types and their mechanisms, and highlighted the ones which relied on light-emitting or colour-changing materials for visualization. Finally, the opportunities and challenges of visualized flexible wearable sensors were presented.

Keywords Wearable; Flexible; Visualization; Sensor; Review

(Received 2022-09-30; accepted 2022-11-08)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.62122080) and the Shanghai Commission of Science and Technology Program (No. 22dz1205000).