

功能材料

MXene基罗纹针织物的制备及其应变传感性能

郑贤宏^{1,2}, 唐金好², 丁斌斌², 夏文⁴, 李长龙^{2*}, 王炜^{1,3}

(1. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620; 2. 安徽工程大学 纺织服装学院, 安徽 芜湖 241000; 3. 三元控股集团有限公司, 浙江 杭州 311200; 4. 浙江理工大学 纺织科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 借鉴染色工艺, 采用轧烘焙技术制备了高弹性导电过渡金属碳化物/氮化物 (MXene) 基罗纹针织物, 通过 SEM、电阻测试、传感性能测试对其进行了结构和性能表征。结果表明, MXene 基罗纹针织物具有较好的弹性和弹性回复性, 并且织物中 MXene 负载量随轧烘焙循环次数的增加而增加, 织物电阻随轧烘焙循环次数的增加而降低, 最低为 38.3 Ω/\square ; 织物的应变传感性能测试表明, MXene 基罗纹针织物传感性能具有明显的各向异性, 并且横列方向的传感性能优于纵行方向。MXene 基罗纹针织物横列方向的传感系数和传感区间分别为 72.80、0~160%, 远高于纵行方向 (最大传感系数为 4.4, 传感区间为 0~24%)。

关键词: MXene; 罗纹针织物; 应变传感器; 传感系数; 功能材料

中图分类号: TQ342 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-1014-08

Preparation and strain sensing performance of MXene-based rib knitting fabric

ZHENG Xianhong^{1,2}, TANG Jinhao², DING Binbin², XIA Wen⁴,
LI Changlong^{2*}, WANG Wei^{1,3}

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. School of Textile and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, Anhui, China; 3. Saintyear Holding Group Co., Ltd., Hangzhou 311200, Zhejiang, China; 4. College of Textile Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China)

Abstract: Inspired by the dyeing processes, a highly elastic and conductive transition metal carbide/nitride (MXene)-based rib knitting fabric was prepared via a scalable roll-to-roll technology, with its structure and performance characterized and evaluated by SEM, resistance measurement, sensing performance testing. The results showed that MXene-based rib knitting fabric displayed good elasticity and elastic recovery. The MXene loading in the fabric increased and the electrical resistance decreased with roll-to-roll cycles, with the lowest sheet resistance reaching 38.3 Ω/\square . Data from the strain sensing performance test indicated that the MXene-based rib knitting fabric exhibited anisotropic strain sensing performance, with the strain sensing performance in course direction better than that in the wale direction. In addition, the maximum gauge factor and sensing range were 72.80 and 0~160%, respectively, higher than those in wale direction (gauge factor: 4.4, sensing range: 0~24%).

Key words: MXene; rib knitting fabrics; strain sensors; gauge factors; functional materials

近年来, 柔性智能可穿戴器件的快速发展正引起可穿戴领域的一场技术变革, 并引起国内外学者

的广泛关注。柔性应变传感器作为典型的可穿戴器件, 具有输出信号稳定、柔韧性好、可拉伸性好、

收稿日期: 2023-05-29; 定用日期: 2023-07-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230428

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52303051); 安徽省自然科学基金项目 (2308085ME146, 2008085QE213); 安徽省教育厅重大项目 (2022AH040137)

作者简介: 郑贤宏 (1990—), 男, 副教授, 博士, E-mail: 1907059@ahpu.edu.cn. 联系人: 李长龙 (1968—), 男, 教授, E-mail: licl@ahpu.edu.cn.

响应范围广等优点, 因此, 在健康监测、人机交互、柔性显示和仿生机器人等领域具有良好的前景^[1-2]。然而, 传统的柔性应变传感器难以实现高灵敏度和宽检测区间的统一, 而且透气透湿性差, 这些问题成为制约其发展和应用的重要瓶颈。

为了获得高性能柔性应变传感器, 通常将柔性弹性基底和高导电材料结合, 这也成为应变传感器领域的研究热点。目前, 多种导电材料在柔性应变传感器领域展现出突出的应用潜力, 例如: 碳纳米管 (CNT)、石墨烯、银纳米线、导电高分子等^[3-5]。这些导电材料制备的柔性应变传感器具有循环寿命长和响应迟滞小等优势, 但仍存在一些不足, 尤其是难以兼具高灵敏度和宽检测区间, 导致其适用范围具有一定的局限性。

过渡金属碳化物/氮化物 (MXene) 作为一类新兴的二维纳米材料, 其化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$, 其中 M 代表过渡金属, X 代表碳或氮, T_x 指表面终止节点。MXene 具有一系列突出的优势, 例如: 高导电性 (1×10^6 S/m)、优异的水分散性、高比表面积、高赝电容活性等^[6-7]。鉴于上述一系列优点, MXene 在柔性应变传感器领域具有突出的应用优势。LIU 等^[8]通过浸渍涂层的方法将 MXene 负载到棉机织物表面, 改性后的织物在 0~15% 的应变区间范围内传感系数达 4.11, 可以监测人体多种运动状态并快速作出响应; YUAN 等^[9]采用浸渍涂层的方法将 MXene 负载到尼龙针织物表面, 所制备的织物具有相对较好的应变传感性能, 包括较高的传感系数 (5.98~24.35) 和响应区间 (0~20%), 其优异的应变传感性能归因于高弹性的尼龙织物基底赋予传感器优异的弹性和弹性回复性; ZHAO 等^[10]将 MXene 纳米片和银纳米线涂层到针织物表面, 获得织物基应变传感器的传感系数和传感区间分别为 2.67 和 445%。然而, 上述织物基柔性应变传感器的传感系数较低, 难以实现高传感系数和宽检测区间的统一。有必要探索新的织物改性方法, 对织物的微观结构进行调控, 从而进一步提高织物基柔性应变传感器的传感性能。

轧烘焙工艺作为一种典型的织物染色方法, 具有操作方便和设备要求低等工艺优势, 并且所染色的织物颜色均匀、色差小、牢度高。受轧烘焙染色工艺启发, 以 MXene 分散液作为浸轧溶液, 对罗纹针织物进行改性, 将会在织物表面及内部建立完整的导电通路, 有利于织物应变传感性能的提升。此外, 由于罗纹针织物较好的延展性和弹性, 将赋予织物优异的循环稳定性。因此, 借鉴轧烘焙染色工艺, 对罗纹针织物进行 MXene 改性以提升织物应变传感器的传感性能, 具有充分的可行性。目前, 通过轧烘焙工艺对罗纹针织物进行 MXene 改性, 制备织物基柔性应变传感器的研究鲜有报道。

由于机织物、针织物、非织造布均具有各向异性的特点, 因此对其进行 MXene 改性可以获得各向异性传感织物, 并应用于智能可穿戴领域。本文主要探讨轧烘焙工艺对 MXene 改性织物的微观形貌和导电性的影响规律, 探究 MXene 基罗纹针织物的横列方向和纵行方向的应变传感性能, 并将其应用于人体运动监测和生理信号的收集和监测, 探究其在智能可穿戴领域的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氟化锂 (质量分数 99.99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇、浓盐酸 (质量分数 36%~38%), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 脂肪醇聚氧乙烯醚 (JFC) 渗透剂, 工业级, 浙江传化集团有限公司; 2×2 罗纹针织物 (质量分数 95% 棉+质量分数 5% 聚氨酯), 工业级, 东莞市虎门丰庆针织有限公司; Ti_3AlC_2 (MAX), 化学纯, 吉林一科技有限公司; 去离子水, 自制。

S-4800 型场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; D8 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; JEM-2100F 高分辨透射电子显微镜, 日本电子株式会社; Keithley DAQ 6510 数字万用表, 泰克科技 (中国) 有限公司; YG026H 电子织物强力机, 温州市大荣纺织仪器有限公司; 68SC 万能试验机, 美国 Instron 试验机技术有限公司; DF-1 集热式磁力搅拌器, 上海力辰仪器科技有限公司; 传感性能测试设备主要由万能试验机和 Keithley DAQ 6510 数字万用表构成。

1.2 方法

1.2.1 MXene 的合成

通过选择性刻蚀法制备 MXene^[11-12]。在反应瓶中, 搅拌下将 2 g 氟化锂溶解在 40 mL 浓度为 9 mol/L 的盐酸中, 随后向其中加入 2 g MAX, 搅拌, 升温至 35 °C 反应 24 h。反应结束后, 在反应液中加入去离子水, 并在 3500 r/min 下反复离心, 直至 pH 为 5~6。随后向收集的固体沉淀物中加入去离子水, 在 750 W 下超声 20 min 后, 再于 3500 r/min 离心 3 min, 收集上层 MXene 分散液 (抽滤, 烘干, 称重), 并用去离子水稀释, 得到质量浓度为 20 g/L 的 MXene 分散液。

1.2.2 MXene 基罗纹针织物的制备

MXene 基罗纹针织物的制备流程示意图如图 1 所示。罗纹针织物首先经过碱退浆工艺去除织物表面的浆料, 进而提升织物的亲水性以及织物与 MXene 的结合力。将罗纹针织物按照 1:30 的浴比 (g/g, 下同) 浸入 NaOH (质量浓度 10 g/L) 和渗透剂 JFC (质量浓度 1 g/L) 的混合溶液中, 并在 100 °C 下加热 30 min, 然后在 70 °C 烘 30 min, 得

到退浆后的针织物。

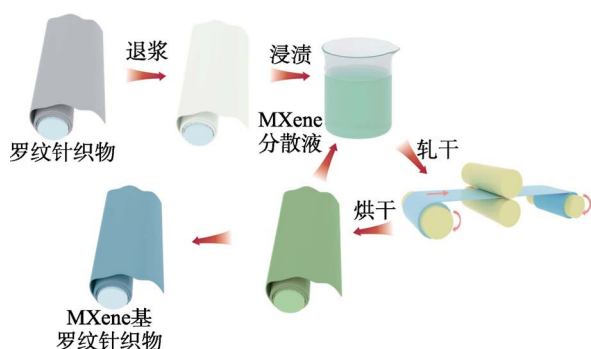


图 1 Mxene 基罗纹针织物的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of MXene-based knitting fabric

通过轧烘焙的方式对退浆后的针织物进行 MXene 改性。将退浆后的针织物 (5 cm×20 cm) 按照 1:10 的浴比, 浸入质量浓度为 20 g/L 的 MXene 分散液中, 然后浸轧 MXene 分散液 (轧液率 80%), 并于 60 °C 干燥 30 min, 所得 Mxene 基罗纹针织物标记为 MF-1。将上述针织物重复轧烘焙工艺 3 次, 所得针织物分别标记为 MF-2、MF-3、MF-4。

1.3 结构表征与性能测试

SEM 测试: 在 5 kV 加速电压下采用场发射扫描电子显微镜对纳米纤维纱线进行形貌观察, 并用 Image J 软件统计计算纤维直径。**HRTEM 测试:** 采用高分辨透射电子显微镜对 MXene 进行形貌分析, 工作电压 200 kV。**XRD 测试:** 采用 X 射线衍射仪表征 MXene 的微观结构, Cu K α , 管电压 40 V, 管电流 40 mA。改性织物中 MXene 的负载量 (mg/cm²) 通过负载前后织物的质量差 (mg) 与织物面积 (cm²) 的比值计算得到。织物方阻测试: 参考 AATCC 76—2005 进行测试。织物水洗牢度的测定: 参考 GB/T 8629—2017 进行测试。织物弹性恢复性测定: 参考 FZ/T 70006—2022 进行测试, 定伸长为 100%, 拉伸速率为 200 mm/min。传感性能测试: 拉伸隔距 50 mm, 拉伸速率分别设定为 60、120、200 和 300 mm/min, 织物应力、应变数据由万能试验机记录, 织物实时电阻由数字万用表记录。织物传感性能采用灵敏度或传感系数 (GF) 进行衡量, 按式 (1) 计算:

$$GF = (R - R_0) / (R_0 \times \varepsilon) \quad (1)$$

式中: R 、 R_0 分别为试样实时电阻、初始电阻, Ω ; ε 为试样应变, %。

2 结果与讨论

2.1 MXene 微观结构分析

通过 XRD 和 HRTEM 对制备的 MXene 微观结构

进行表征和分析, 结果如图 2 所示。由图 2a 可知, MAX 经过原位氢氟酸刻蚀后, 在 $2\theta=38.80^\circ$ 处的衍射峰消失, 表明铝元素被完全刻蚀。此外, 在 $2\theta=9.56^\circ$ 处对应于 MAX (002) 晶面的衍射峰移至 6.68° , 表明经过超声剥离后, MXene 已经被完全剥离形成少层结构^[13]。由图 2b 可见, MXene 呈现近乎透明的不规则矩形形貌, 且表面光洁, 表明制备的 MXene 具有单层结构。此外, MXene 具有较大的横向尺寸, 长度可达 730 nm, 这也和文献报道的 MXene 尺寸相当^[11,14]。较大的 MXene 横向尺寸将有利于构建丰富完善的导电网络结构, 进而降低电子传递阻隔和复合结构的电阻。选定区电子衍射图 (SAED, 图 2b 插图) 进一步证明 MXene 具有六元环状晶格结构。

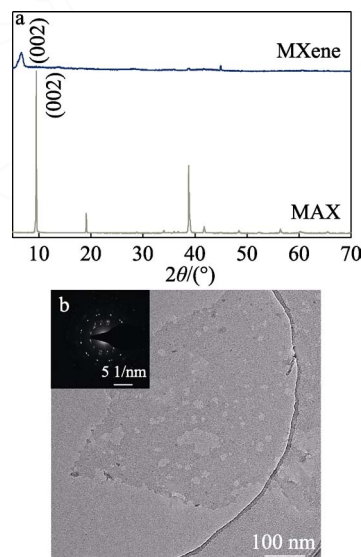


图 2 MXene 的 XRD 谱图 (a) 及 HRTEM 图 (b)

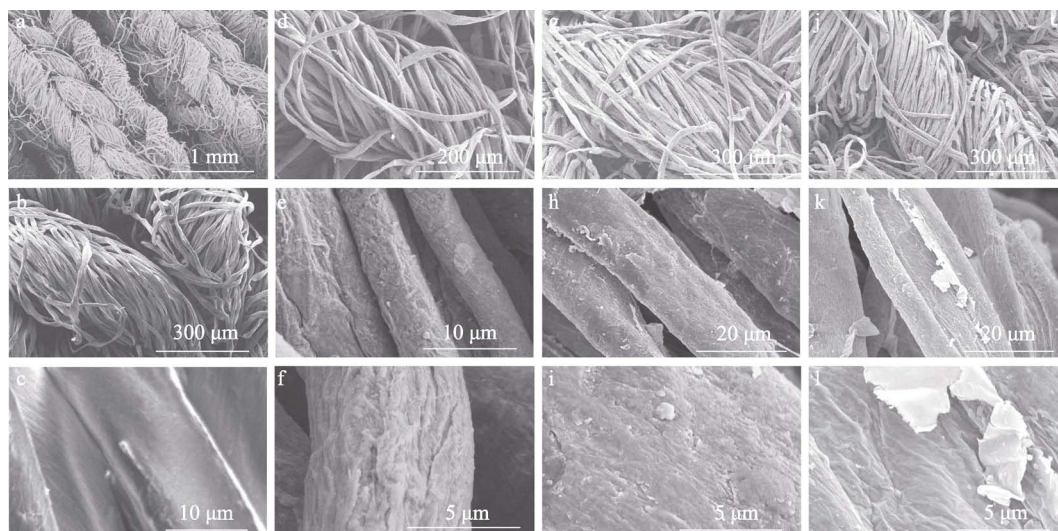
Fig. 2 XRD pattern (a) and HRTEM image (b) of MXene

2.2 Mxene 基罗纹针织物形貌分析

对制备的 Mxene 基罗纹针织物进行了 SEM 测试, 结果如图 3 所示。由图 3a~c 可知, 退浆罗纹织物纤维表面光洁、无杂质。织物在经过 MXene 浸轧 1 次后纤维表面变得粗糙, 并且 MXene 在纤维表面形成连续褶皱的薄膜 (图 3d~f)。MXene 浸轧 2 次的织物 (MF-2) 形貌如图 3g~i 所示。由图 3g~i 可知, 纤维表面完善而规整的 MXene 薄膜结构不仅得到保持, 而且少量的 MXene 纳米片填充到纤维间隙中, 这将有利于降低纤维间的接触电阻。相对于 MF-1 和 MF-2, MF-4 中纤维表面可以观察到更多 MXene 纳米片, 并且纱线结构更加紧密 (图 3j~l), 这主要是由于更多的 MXene 纳米片填充在纤维的间隙中。

2.3 Mxene 基罗纹针织物物理性能分析

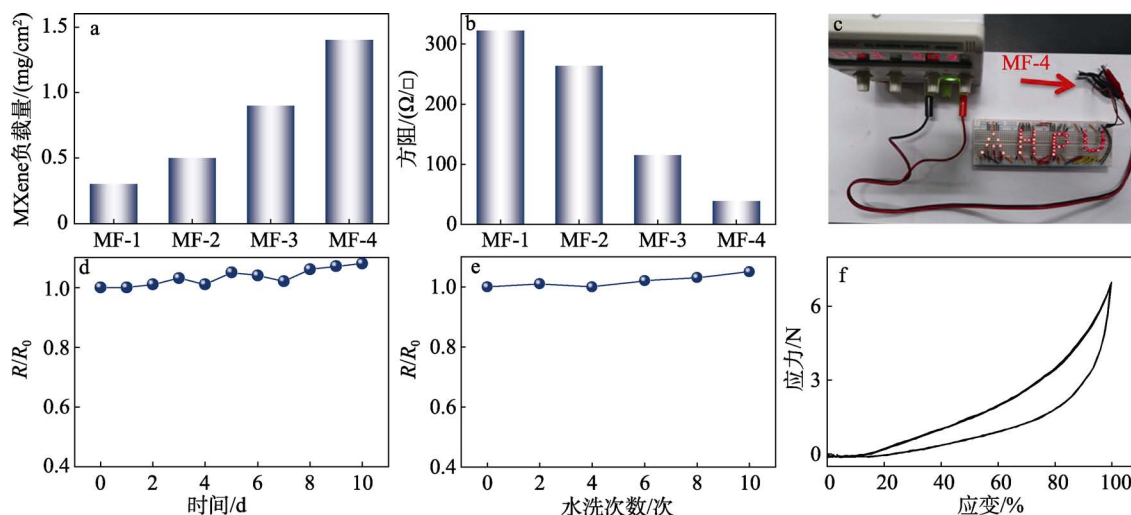
对 MXene 基罗纹针织物的导电性和机械性能进行了测试, 结果如图 4 所示。



a~c—退浆罗纹针织物; d~f—MF-1; g~i—MF-2; j~l—MF-4

图 3 MXene 基罗纹针织物的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of MXene-based rid knitting fabrics



a—MXene 基罗纹针织物中 MXene 负载量; b—MXene 基罗纹针织物方阻; c—MF-4 柔性导电展示; d—MF-4 随时间延长电阻的变化; e—MF-4 循环水洗后电阻变化; f—MF-4 定伸长循环拉伸曲线

图 4 MXene 基罗纹针织物物理机械性能

Fig. 4 Physical and mechanical properties of MXene-based rid knitting fabrics

由图 4a 可知, MXene 基罗纹针织物中 MXene 的负载量随轧烘焙循环次数的增加而增加, MF-4 具有最大的 MXene 负载量 (1.4 mg/cm^2)。MF-4 较大的 MXene 负载量主要是由于棉纤维较好的亲水性以及棉纱线较好的芯吸效应。由图 4b 可知, MXene 基罗纹针织物的方阻随 MXene 轧烘焙循环次数的增加而降低, MF-4 具有最低的方阻, 低至 $38.3 \text{ } \Omega/\square$ 。MXene 基罗纹织物的电阻测试结果也和 SEM 观察结果一致, 织物导电性的降低主要是由于 MXene 的负载量随浸轧循环的增加而增加, 并进一步在织物中形成更加完善的导电网络。由于 MF-4 较好的导电性, 其可作为柔性导体, 在 3 V 的直流电压下点亮“AHPU”标志 (图 4c), 进一步证明了其优异的

导电性。对 MF-4 进行耐久性测试, 以衡量 MXene 基罗纹针织物的抗氧化性, 测试结果如图 4d 所示。由图 4d 可知, MF-4 在干燥皿中放置 10 d 后电阻仅增加 8%, 具有较好的抗氧化性。

对 MXene 基罗纹针织物进行了 10 次循环水洗测试, 以衡量其耐洗性, 测试结果如图 4e 所示。由图 4e 可知, MF-4 在经过 10 次循环水洗后织物的电阻仅增加 5%, 展现出优异的耐洗性, 这主要是由于 MXene 和罗纹针织物之间存在范德华力和氢键作用。对 MF-4 进行循环拉伸测试, 测试结果如图 4f 所示。由图 4f 可知, MF-4 在经过 5 次循环拉伸之后具有较小的塑性形变, 展现出优异的弹性和弹性回复性。MF-4 优异的弹性和弹性回复性使其可以

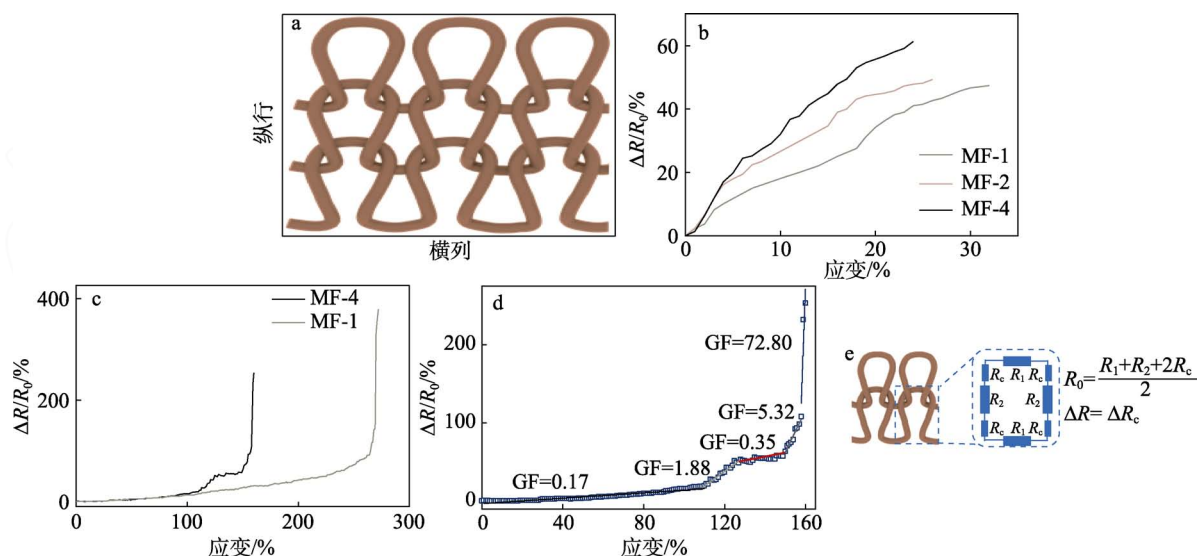
作为柔性传感器应用于智能可穿戴领域, 以实现对人体运动监测。

2.4 MXene 基罗纹针织物应变传感性能

对 MXene 基罗纹针织物的应变传感性能进行测试, 结果如图 5 所示。

由图 5a 可知, 罗纹针织物主要由线圈沿纵行方向相互串套, 并沿横列方向针织成型。因此, 由于线圈的串套结构, 罗纹针织物具有较好的弹性和延伸性。由图 5b 可见, 在相同的应变下, MF-4 具有最大的相对电阻变化率 (相对电阻变化率/ $\% = \Delta R/R_0 \times 100$), 这主要归因于其最低的电阻。为了进

一步定量表征织物的传感性能, 采用 GF 衡量织物的灵敏度。MF-1 在应变区间为 0~32% 的传感系数为 1.5。MF-2 的传感曲线可以分为 3 个区间, 分别为 0~4%、4%~15%、16%~26%, 并在上述应变区间内的传感系数分别为 4.2、1.7 和 0.9。与 MF-1 和 MF-2 相比, MF-4 在各应变区间范围内具有更高的传感系数, 其在 2%~6% 和 6%~24% 的传感系数分别为 4.4 和 2.2。此外, MF-4 的传感系数也高于文献报道的针织物传感器, 如 Ni@PET-g-PAO/Fe₃O₄ 针织物 (GF=4.3)^[15], 石墨烯/涤纶针织物 (GF=1.7)^[16]。



a—MXene 基罗纹针织物结构模型; b—传感器纵行方向传感曲线; c—传感器横列方向传感曲线; d—MF-4 传感器传感曲线; e—传感器结构和电阻模型

图 5 MXene 基罗纹针织物应变传感性能

Fig. 5 Strain sensing performances of MXene-based rid knitting fabrics

MXene 基罗纹针织物横列方向的传感性能如图 5c 所示。由图 5c 可知, MF-1 和 MF-4 分别在 100% 和 200% 应变范围内相对电阻缓慢增加, 然后电阻迅速增加, 这主要是由于以下原因: (1) 在初始拉伸阶段, 线圈屈曲的沉降弧逐渐伸直, 由沉降弧伸直所引起的织物电阻变化相对较小; (2) 进一步增加拉伸应变, 整个针织线圈结构发生形变, 线圈之间的接触电阻迅速增加, 进而导致织物具有较大的相对电阻变化率。MF-1 织物传感器的传感区间为 0~272%, 并且其传感曲线可以分为 4 个区间, 分别是 0~156%、156%~234%、234%~263%、263%~272%, 在上述应变范围内的传感系数分别为 0.19、0.34、1.14、39.53, 并且各应变区间均具有较高的线性度 ($R^2 > 0.9$)。相对于 MF-1, MF-4 的传感区间相对较窄 (0~160%), 但是其具有更高的传感系数, 在 0~109%、109%~127%、127%~149%、149%~158%、158%~160% 应变区间范围内的传感系数分别为 0.17、

1.88、0.35、5.32、72.80 (图 5d)。通过对比织物在横列方向和纵行方向的传感性能可知, MXene 基罗纹针织物的应变传感性能具有明显的各向异性, 即横列方向和纵行方向具有不同的应变传感行为和性能, 这主要是由于罗纹针织物基底具有各向异性的特点, 即罗纹针织物的纬编成型方式造成罗纹针织物在横列方向的拉伸应变大于纵行方向。

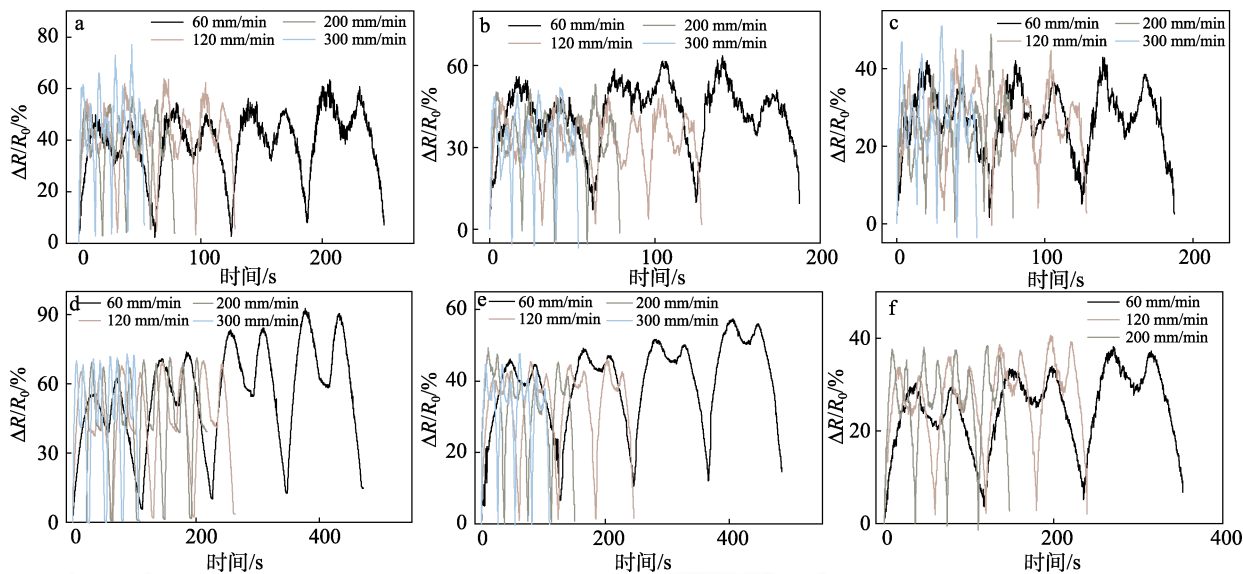
为了进一步理解织物应变传感器拉伸过程中产生电学响应的机制, 基于罗纹针织物结构建立了织物电阻模型, 如图 5e 所示。织物的初始电阻 (R_0, Ω) 可由式 (2) 进行计算:

$$R_0 = (R_1 + R_2 + 2R_c) / 2 \quad (2)$$

式中: R_1 、 R_2 、 R_c 分别为圈弧电阻、圈柱电阻和接触电阻, Ω 。当织物沿横列方向拉伸时, 由于线圈总长度保持不变, 因此, R_1 和 R_2 均保持不变, 织物的相对电阻变化来源于线圈之间的接触电阻变化, 即 $\Delta R = \Delta R_c$ 。由于横列方向拉伸时线圈沿横向伸长,

纵向收缩, 因此, 线圈之间的接触电阻增加。最终, 织物在拉伸过程中电阻逐渐增加。

对织物应变传感器的横列方向和纵行方向进行不同拉伸速率下传感测试, 结果如图 6 所示。



a—MF-4 纵行方向传感曲线; b—MF-2 纵行方向传感曲线; c—MF-1 纵行方向传感曲线; d—MF-4 横列方向传感曲线; e—MF-2 横列方向传感曲线; f—MF-1 横列方向传感曲线

图 6 不同拉伸速率下 MXene 基织物应变传感器电阻响应

Fig. 6 Electrical resistance response of MXene-based fabric strain sensors at various tensile speed

由图 6a~c 可知, 当拉伸速率为 60 (0.02 Hz)、120 (0.04 Hz)、200 (0.06 Hz) 和 300 mm/min (0.10 Hz) 时, MXene 基罗纹针织物传感器相对电阻变化率并没有显著差异, 表明本文制备的 MXene 基罗纹针织物应变传感器具有频率无关特性, 这将有助于其实现宽频率传感应用。值得注意的是, 在同样拉伸应变下, MF-4 织物应变传感器的相对电阻变化率高于 MF-1 和 MF-2, 这也和图 5b 的结果相一致。由图 6d~f 可知, MXene 基罗纹针织物应变传感器在横列方向也呈现频率无关特性, 并且 MF-4 具有更大的相对电阻变化率, 这也和横列方向的测试结果一致。

图 7 对比了 MF-4 和文献报道的织物应变传感器的传感性能^[8,15-26]。本文制备的 MF-4 的传感系数高于绝大多数文献报道的织物, 例如: MXene/聚吡咯/尼龙织物 (GF=2.40)^[17]、MXene/尼龙织物 (GF=24.35)^[9]、聚苯胺/石墨烯/莱卡织物 (GF=67.30)^[20]。更重要的是, 本文中 MF-4 具有比上述织物传感器具有更宽的检测区间, 其检测区间高达 160%。MF-4 优异的应变传感性能主要归因于以下几个方面: (1) 由于浸轧的高压力, MXene 纳米片不仅在纤维表面形成连续导电薄膜, 而且填充到纤维之间形成连续且完整的导电通路, 以及较好的结构均匀性; (2) 罗纹针织物横列方向较好的延伸性赋予织物应变传感器较大的应变区间, 以及针织线圈之间大的接触电

阻变化赋予传感器较高的灵敏度; (3) 罗纹针织物优异的弹性和弹性回复性保证织物传感器在拉伸过程中导电网络可以发生可逆形变, 赋予织物较好的稳定性。

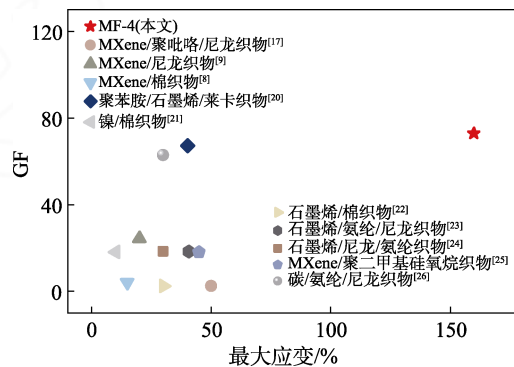


图 7 织物基应变传感器性能对比

Fig. 7 Performance comparison of fabric-based strain sensors

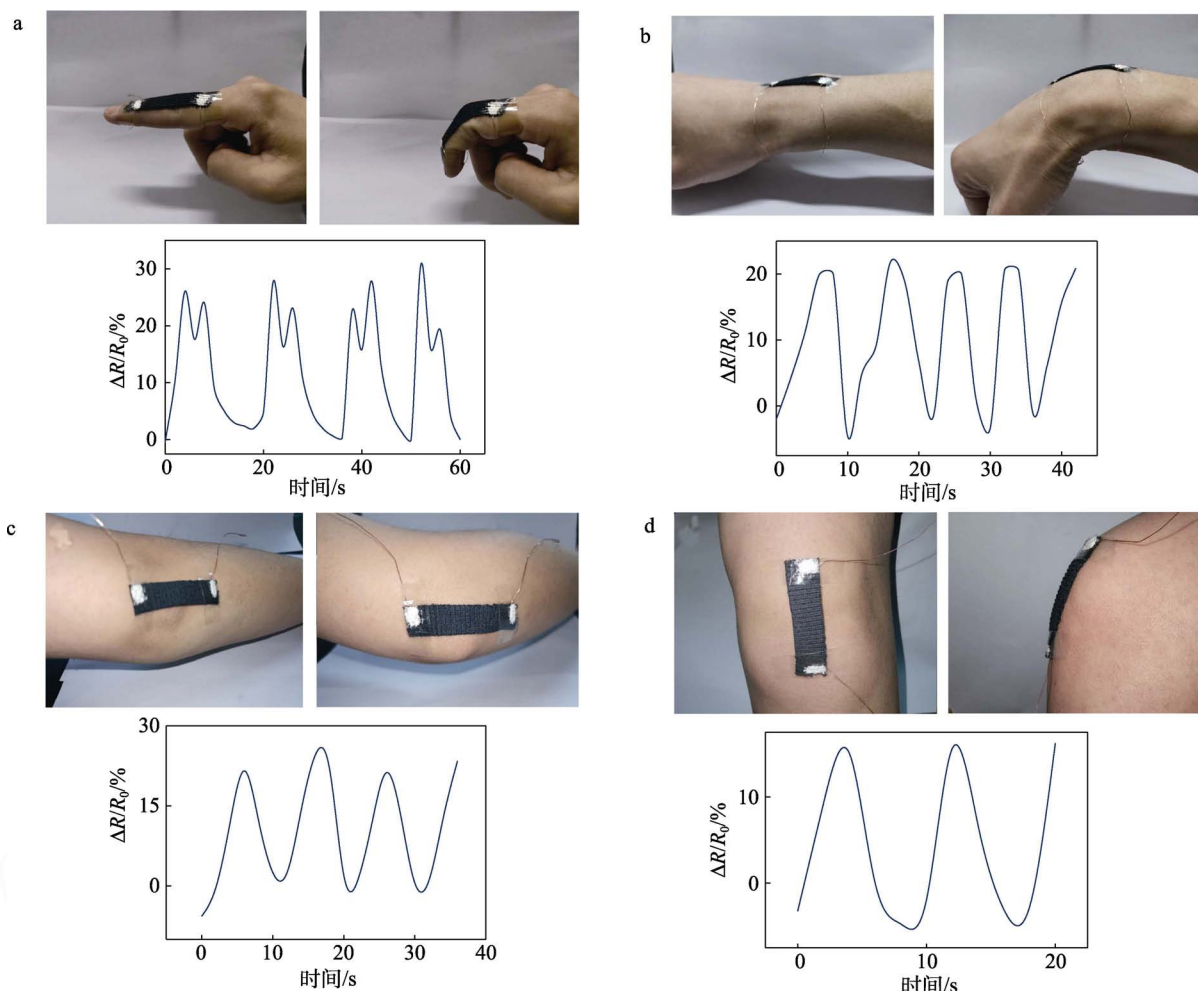
2.5 MXene 基罗纹针织物应变传感器的应用

为了验证 MXene 基罗纹针织物应变传感器在智能可穿戴领域的应用, MF-4 织物被黏贴到人体各个部位以监测人体的运动状态, 例如: 手指、手腕、胳膊肘、膝盖, 记录人体在运动过程中的相对电阻变化, 结果如图 8 所示。

由图 8a 可知, 在手指循环弯曲过程中可检测到连续稳定的电阻信号, 并且相对电阻变化率近 30%, 表明 MF-4 能作为可穿戴柔性应变传感器监测手指

的弯曲运动过程。此外, MF-4 还可监测手腕和胳膊的弯曲过程, 均得到稳定的电阻信号, 如图 8b、c 所示。由图 8d 可知, MF-4 织物可监测人体在走路

过程中的物理信号, 表明 MXene 基罗纹针织物应变传感器可应用于人体康复训练和软体机器人领域, 在上述领域具有较大的应用前景。



a—手指弯曲运动及其传感曲线; b—手腕弯曲运动及其传感曲线; c—手臂摆动及其传感曲线; d—膝盖弯曲运动及其传感曲线

图 8 MXene 基罗纹针织物应变传感器的可穿戴应用

Fig. 8 Wearable applications of MXene-based fabric strain sensor

3 结论

(1) 提出一种轧烘焙方法制备高弹性导电 MXene 基罗纹针织物。通过系列表征证实, MXene 纳米片在纤维表面形成连续导电薄膜, 并且填充在纤维间隙中, 赋予了复合织物优异的导电性 ($38.3 \Omega/\square$)。

(2) MXene 基罗纹针织物传感性能具有明显的各向异性, 并且横列方向的传感性能优于纵行方向。

(3) 测试结果表明, MXene 基罗纹针织物横列方向的传感系数和传感区间分别高达 72.80、0~160%, 远高于纵行方向, 并且高于其他文献报道的织物基柔性应变传感器。

(4) MXene 基罗纹针织物应变传感器可以用于识别手指、手腕、膝盖等运动状态, 以监测人体的

多种运动和生理信号, 在智能可穿戴领域具有实际的应用潜力。

参考文献:

- [1] GUO R Y (郭茹月), BAO Y (鲍艳). Research progress on wearable piezoresistive strain sensors based on two-dimensional conductive materials/flexible polymer composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 649-661.
- [2] ZHANG W X (张文泉), ZUO X W (左杏薇), QU L J (曲丽君), *et al.* Research progress of flexible electronic devices based on conductive fibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2023, 40(2): 688-709.
- [3] NIE W Q (聂文琪), XU S (许帅), SUN J D (孙江东), *et al.* Preparation and properties of polypyrrole yarn strain sensors[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2022, 12: 99-106.
- [4] HU J J (胡锦健), LI L (李龙), DONG Z J (董子靖). Application of carbon nanomaterials in PU yarn-based flexible strain sensors[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023,

- 42(2): 872-883.
- [5] LIU C X (刘彩霞), LU B S (卢柏声), LI S (李帅), *et al.* Sandwich flexible strain sensor based on silver nanoparticles-polydopamine-carbon nanotube conductive material[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2022, 39(12): 5835-5845.
- [6] LIANG C (梁程), CHENG Q F (程群峰). Progress in preparation, properties and applications of MXene fiber[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2022, 39(9): 4227-4243.
- [7] CHEN Z (陈珍), MA J Z (马建中), ZHANG W B (张文博), *et al.* Preparation and modification of MXene and its application in functional coatings[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2022, 39(11): 2172-2183.
- [8] LIU L, WANG L B, LIU X Q, *et al.* High-performance wearable strain sensor based on MXene@cotton fabric with network structure[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 889.
- [9] YUAN L, ZHANG M, ZHAO T T, *et al.* Flexible and breathable strain sensor with high performance based on MXene/nylon fabric network[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 315: 112192.
- [10] ZHAO W L, ZHENG Y Q, QIAN J N, *et al.* AgNWs/MXene derived multifunctional knitted fabric capable of high electrothermal conversion efficiency, large strain and temperature sensing, and EMI shielding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 923: 166471.
- [11] ZHENG X H, WANG Y, NIE W Q, *et al.* Elastic polyaniline nanoarrays/MXene textiles for all-solid-state supercapacitors and anisotropic strain sensors[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 158: 106985.
- [12] ZHENG X H (郑贤宏), HU Q L (胡侨乐), NIE W Q (聂文琪), *et al.* Preparation and strain sensing performance of highly stretchable MXene/TPU nanofiber yarn[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2022, 39(1): 80-85.
- [13] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene)[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644.
- [14] WANG Q H, PAN X F, WANG X P, *et al.* Fabrication strategies and application fields of novel 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) composite hydrogels: A mini-review[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4): 4398-4403.
- [15] ZHANG M J, WANG M L, ZHANG M X, *et al.* Stretchable conductive $\text{Ni}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polyester fabric strain sensor with negative resistance variation and electromagnetic interference shielding[J]. *Organic Electronics*, 2020, 81: 105677.
- [16] YANG Z, PANG Y, HAN X L, *et al.* Graphene textile strain sensor with negative resistance variation for human motion detection[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9134-9141.
- [17] YANG K, CHENG H N, WANG B, *et al.* Highly durable and stretchable $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PPy-fabric-based strain sensor for human-motion detection[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(3): 2100675.
- [18] YANG G, XING R Q, LI Y F, *et al.* Toward high-performance multifunctional electronics: Knitted fabric-based composite with electrically conductive anisotropy and self-healing capacity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131931.
- [19] ZHENG X H, NIE W Q, HU Q L, *et al.* Multifunctional RGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene fabrics for electrochemical energy storage, electromagnetic interference shielding, electrothermal and human motion detection[J]. *Materials & Design*, 2021, 200: 109442.
- [20] HUANG Y, GAO L, ZHAO Y N, *et al.* Highly flexible fabric strain sensor based on graphene nanoplatelet-polyaniline nanocomposites for human gesture recognition[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(39): 45340.
- [21] ZHANG C J, ZHOU G S, RAO W D, *et al.* A simple method of fabricating nickel-coated cotton fabrics for wearable strain sensor[J]. *Cellulose*, 2018, 25(8): 4859-4870.
- [22] ZHENG Y J, LI Y L, ZHOU Y J, *et al.* High-performance wearable strain sensor based on graphene/cotton fabric with high durability and low detection limit[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(1): 1474-1485.
- [23] LEE H, GLASPER M J, LI X D, *et al.* Preparation of fabric strain sensor based on graphene for human motion monitoring[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(12): 9026-9033.
- [24] CAI G M, YANG M Y, XU Z L, *et al.* Flexible and wearable strain sensing fabrics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 396-403.
- [25] LUO J C, GAO S J, LUO H, *et al.* Superhydrophobic and breathable smart MXene-based textile for multifunctional wearable sensing electronics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126898.
- [26] YANG S T, LI C W, CHEN X Y, *et al.* Facile fabrication of high-performance pen ink-decorated textile strain sensors for human motion detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17): 19874-19881.
- (上接第 1013 页)
- [30] LIANG C C, SHI Z L, HE C T, *et al.* Engineering of pore geometry for ultrahigh capacity methane storage in mesoporous metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(38): 13300-13303.
- [31] LI H X, ZHANG Z H, WANG Q, *et al.* Molecular spheres inspired self-assembly of hydrolytically stable mesoporous zirconium-based metal-organic frameworks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(12): 8015-8020.
- [32] MASON J A, VEENSTRA M, LONG J R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(1): 32-51.
- [33] SPANOPOULOS I, TSANGARAKIS C, KLONTZASL E, *et al.* Reticular synthesis of HKUST-like tbo-MOFs with enhanced CH_4 storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(5): 1568-1574.
- [34] ZHANG Y F, ZHANG Z H, RITTER L, *et al.* New reticular chemistry of the rod secondary building unit: Synthesis, structure, and natural gas storage of a series of three-way rod amide-functionalized metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(31): 12202-12211.
- [35] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006 128(4): 1304-1305.
- [36] MA S Q, SUN D F, SIMMONS J M, *et al.* Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(3): 1012-1016.