

综述

石墨烯/聚合物泡沫压阻式应变传感器研究进展

郑舒方, 王玉印, 张泽楷, 靳玉岭

(济宁学院 化学化工与材料学院, 山东 曲阜 273155)

摘要: 基于石墨烯和聚合物的三维多孔结构的导电聚合物基复合材料 (CPCs) 具有轻量化、高灵敏度、宽应变检测范围、低成本和可扩展性等优点, 已成为可穿戴柔性应变传感器的理想选择。首先, 总结了柔性压阻式泡沫应变传感器的裂纹扩展机制、重叠-断开机制和隧穿效应机制; 其次, 介绍了 3 种具有多孔结构的石墨烯/聚合物柔性应变传感器的构筑工艺, 包括基于聚合物泡沫、基于石墨烯/聚合物混合分散液、基于石墨烯泡沫的方法; 然后, 综述了通过上述 3 种工艺制备的柔性多孔应变传感器的传感性能, 并列出了其在人体运动监测领域中的应用实例; 最后, 对基于石墨烯和聚合物的柔性多孔应变传感器面临的挑战和发展前景进行了展望。

关键词: 石墨烯; 聚合物泡沫; 应变传感器; 传感机制; 人体运动监测

中图分类号: TP212; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 12-2597-12

Research progress on graphene/polymer piezoresistive strain sensors with foaming structures

ZHENG Shufang, WANG Yuyin, ZHANG Zekai, JIN Yuling

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Materials, Jining University, Qufu 273155, Shandong, China)

Abstract: Conductive polymer composites (CPCs) based on graphene/polymers with three-dimensional porous structures have been the optimal choice for the wearable and flexible strain sensors due to the advantages of lightweight, high sensitivity, wide pressure range, low cost and scalability. Herein, the sensing mechanisms such as crack propagation, overlapping-disconnection and tunneling effect of flexible strain sensors were summarized, followed by introduction on the three kinds of construction processes of CPCs with porous structures, including polymer based foam, graphene/polymer mixed dispersion and graphene foam. Then, the sensing performances of flexible strain sensors with porous structures prepared by the above-mentioned three techniques were reviewed, and the relevant examples of flexible strain sensors with porous structures in human motion monitoring fields were presented. Finally, the challenges and development prospects of porous and flexible strain sensors based on graphene/polymers were discussed.

Key words: graphene; polymer foams; strain sensors; sensing mechanism; human motion monitoring

柔性、高灵敏度、快速响应和低成本的压阻式柔性应变传感器在电子皮肤、语音识别、运动监测、便携式医疗监测等领域的应用前景十分广阔^[1-4]。到目前为止, 已经成功设计了各种类型的传感器模型来制造柔性应变传感器, 主要包括有机场效应晶体管、摩擦电传感、电容式传感、压电式传感和压阻式传感等^[5-6]。传统的基于晶体管的传感器, 特别是基于硅-金属氧化物半导体场效应晶体管的传感器

表现出极高的灵敏度, 但由于其高刚性, 与柔性设备不兼容, 限制了其在柔性应变传感器领域的应用。目前, 包括带有微结构橡胶介质层的电容式传感器、纳米线有源阵列场效应晶体管和可逆连锁纳米纤维压敏电阻等柔性压力传感器已被证实具有优异的传感性能^[7]。然而, 这些柔性压力传感器的制造过程通常较为复杂, 严重影响了传感器的制造成本。因此, 迫切需要开发简单和经济高效的替代路线来制

收稿日期: 2023-03-08; 定用日期: 2023-05-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230182

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22201099); 山东省自然科学基金青年基金项目 (ZR2021QB204); 济宁学院博士科研启动基金项目 (2018BSZX04)

作者简介: 郑舒方 (1988—), 女, 博士, 讲师, E-mail: zhengsf1988@163.com。

备在大应力/应变范围内具有良好灵敏度的柔性压敏材料^[8]。

导电聚合物基复合材料 (CPCs) 是在普通绝缘聚合物基体中加入导电填料, 在智能传感器领域已显示出巨大的应用潜力^[9]。导电填料主要包括碳系导电填料, 如碳纳米管 (CNTs)、石墨烯 (GE) 和炭黑 (CB); 金属导电填料, 如银纳米线 (AgNWs) 和银纳米粒子 (AgNPs); 本征导电聚合物, 如聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、过渡金属碳化物/碳氮化物 (MXene) 等^[10-11]。其中, 石墨烯由 sp^2 杂化碳原子组成, 具有高长径比、大比表面积和优良的电学性能, 是一种很有前景的导电和传感材料。基于氧化石墨烯 (GO) 的还原产物——还原氧化石墨烯 (RGO) 是石墨烯最常采用的应用形式, 因为其可以用相对简单的氧化-还原工艺来实现石墨烯材料的低成本和批量化制备。对于柔性 CPCs 而言, 最常采用的聚合物基体包括聚氨酯 (PU)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、天然橡胶 (NR) 等^[12-13]。

众所周知, 压阻式传感器是基于外界施加压力或应变时电阻变化的传感器^[14]。机械效应可以是应变, 也可以是压力。导电填料的取向受机械效应和电阻变化的大小和速率的影响。通过监测电阻的实时变化, 可以确定施加的应变或压力。同时, 压阻式传感器的轻量化和高变形性对于满足不同的实际需求具有重要意义。独特的微观结构设计是获得高灵敏度的柔性压力/应变传感器的有效策略, 具体包括隔离网络结构、多孔网络结构、微裂纹结构、褶皱结构、多层结构、微阵列结构和微图案化结构等^[15]。微观结构的构筑能够有效提高柔性压力传感器的综合性能。

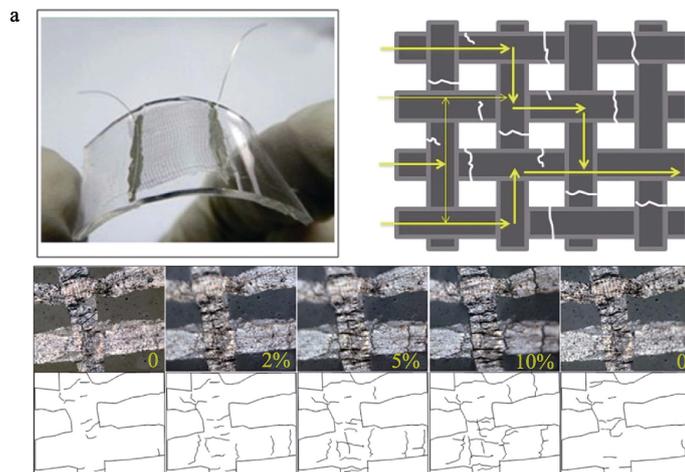
近年来, 在压阻式传感器中引入三维多孔网络结构受到了广泛关注^[16-18]。多孔泡沫导电聚合物具有质量轻、比表面积大、孔隙率高、可压缩应变大等系列优点, 已广泛应用于压阻式应变传感器领域^[16-17]。

对于基于 CPCs 的压阻传感器来说, 引入三维多孔结构是实现优异压阻性能的有效策略。多孔结构不仅有效降低 CPCs 的密度, 而且使 CPCs 在大应变区域具有良好的压缩变形性和稳定性^[18]。此外, 通过改变外部的机械变形, 可以很容易地调控三维导电网络, 从而产生不同的传感行为。

目前, 碳基传感器由于其其在生理活动、健康监测和诊断等方面的潜在应用而越来越受到关注^[19]。世界范围内, 压力和应变传感器的发展都在努力通过优化材料体系 (如石墨烯基、碳纳米管基或聚合物基等) 的制备技术和传感器微观结构设计来提高其灵敏度和稳定性等, 最终目标是研制兼具灵敏度高、响应快、检测限超低、检测范围宽、成本低、与皮肤亲和性好、生物相容性好等优点的压阻式传感器^[20]。本文以导电填料石墨烯和柔性聚合物基体为基础, 综述了基于石墨烯和聚合物的多孔式柔性应变传感器的研究进展, 介绍了柔性压阻式应变传感器的传感机制, 总结了具有多孔泡沫结构的柔性应变传感器的构筑工艺及其传感性能, 并且列举了多孔柔性应变传感器在人体运动监测中的应用实例, 最后, 对基于石墨烯和聚合物的多孔结构柔性应变传感器面临的挑战和发展前景进行了展望。

1 柔性压阻式泡沫应变传感器传感机制

压阻式应变传感器是一种将施加在传感器上的压力或应变转化为电阻信号的电阻型传感器, 其响应机制主要基于外界应变/应力作用下导电网络的可逆变化^[21]。柔性压阻式应变传感器的传感机制主要包括以下 3 种: 裂纹扩展机制 (如图 1a 所示, 图中的 0、2%、5% 和 10% 表示不同的应变值)、重叠-断开机制 [如图 1b 所示, 图中 $(R-R_0)/R_0$ 表示样品电阻的相对变化率, R_0 为样品初始电阻, R 为样品电阻] 和隧穿效应 (如图 1c 所示, 图中 L_0 和 L 分别表示样品在压缩变形前和压缩变形后的高度) 等。



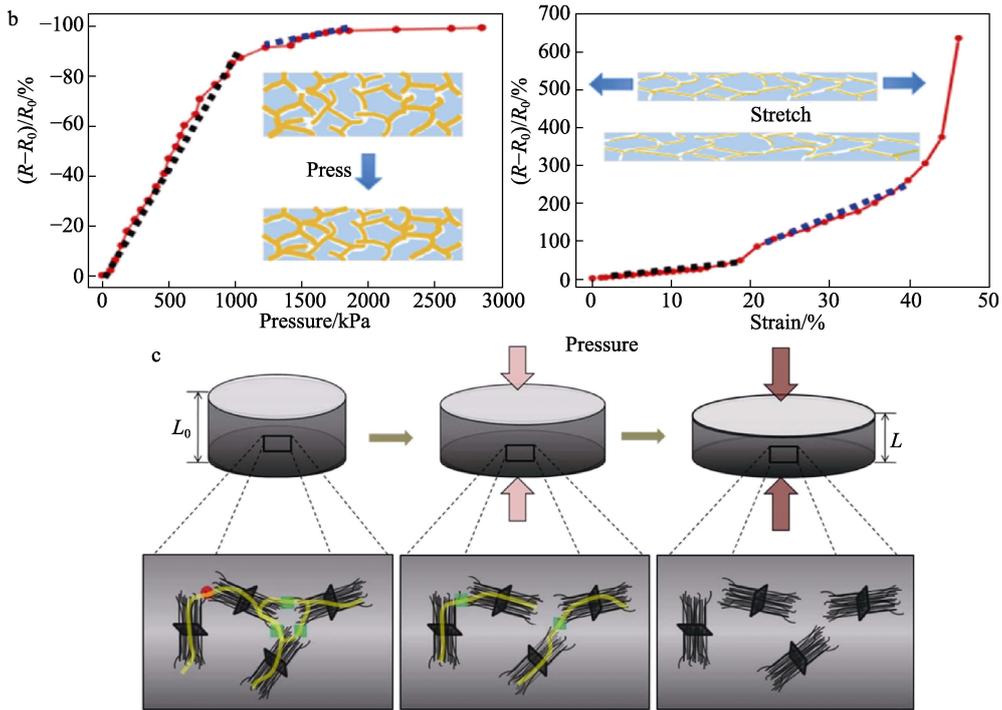


图 1 压阻式应变传感器的传感机制: 基于裂纹扩展机制的压阻式应变传感器 (a) [22]; 基于重叠-断开机制的压阻式应变传感器 (b) [23]; 基于隧穿效应的压阻式应变传感器 (c) [24]

Fig. 1 Sensing mechanism of piezoresistive-type strain sensors: Piezoresistive-type strain sensor based on crack propagation mechanism (a) [22]; Piezoresistive-type strain sensor based on overlapping-disconnection mechanism (b) [23]; Piezoresistive-type strain sensor based on tunneling effect (c) [24]

1.1 裂纹扩展机制

裂纹扩展机制是指应变传感器在受到外界应力或应变的刺激时, 裂纹会在涂覆在柔性聚合物基体上的脆性导电层的集中应力区域产生和扩展, 或者在聚合物骨架内部产生裂纹, 裂纹的出现和扩展导致了电阻的显著增加 [22]。在释放过程中, 导电层的裂纹可以重新连接, 从而导致电阻的下降。这种在拉伸和释放循环过程中裂纹的可

逆断开和重新连接使应变传感器具有高灵敏度和突出的重复性 [25]。例如: MA 等 [18] 将导电填料 RGO 和 MWCNT (多壁碳纳米管) 涂覆在 PU 泡沫骨架表面形成了导电网络, 制备了 3 种柔性压阻式传感器, 分别为 RGO@PU、MWCNT@PU 和 WMCNT/RGO@PU。该传感器在低压缩应变下的传感机制主要为微裂纹和断裂骨架的可逆断开和重新连接, 如图 2 所示。

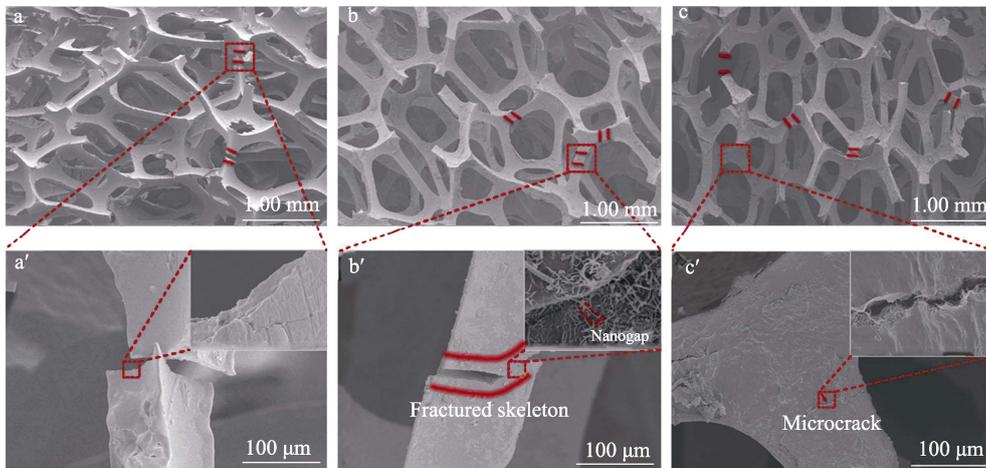


图 2 RGO@PU 海绵 (a, a'), MWCNT@PU 海绵 (b, b'), MWCNT/RGO@PU 海绵 (c, c') 的 SEM 图和相应的放大图 [18]

Fig. 2 SEM images and corresponding magnifications of RGO@PU sponges (a, a'), MWCNT@PU sponges (b, b') and MWCNT/RGO@PU sponges (c, c') [18]

1.2 重叠-断开机制

重叠-断开机制常被用来解释由柔性聚合物和多维度导电纳米材料组成的 CPCs 的应变传感机制^[23]。对于多维度导电纳米填料而言（如二维石墨烯纳米片层），填料在聚合物基体内部或表面存在大量重叠。随着应变传感器的拉伸或变形，导电纳米填料由于界面结合较弱而发生滑移，导电纳米填料与柔性聚合物之间存在较大的刚度失配，连续导电填料网络发生变形甚至断裂，导电填料重叠面积减小，从而导致电阻增大；形变恢复后导电网络随之恢复，电阻降低^[26]。例如：LI 等^[27]基于 RGO 包覆的 PU 纤维垫，制备了一种高拉伸和超灵敏的应变传感器。该柔性应变传感器的传感机制为互相接触的 RGO 片层之间的重叠区域和接触电阻的可逆变化。

1.3 隧穿效应机制

CPCs 的导电性能不仅归因于导电纳米材料之间的直接物理接触，还归因于相邻导电纳米材料之间的隧穿或跳跃^[24]。CPCs 的导电机理如图 3 所示，

主要包括隧穿效应和欧姆电导，导电机理与导电填料的含量密切相关^[28]。隧穿效应是指当聚合物内部的电子等微观粒子之间的间距达到一定的范围时，微观粒子可以通过势垒形成导电通路，而此时微观粒子之间并不是直接相互接触。隧穿效应是一种在聚合物基复合材料（如石墨烯/聚合物）中被广泛观察到的现象。应变传感器在变形过程中隧道距离的增加和导电路径的破坏导致了电阻的显著增加。相反，在应变恢复过程中，导电纳米材料可以返回到初始位置，以减小隧道距离并恢复导电路径，从而导致电阻降低^[29-30]。因此，隧穿效应和应变下导电路径的变化是基于 CPCs 的应变传感器的主要传感机制，特别是基于填充型 CPCs 的应变传感器^[31]。

对于柔性压阻式应变传感器而言，尽管存在以上 3 种不同的应变响应机制，但其高度依赖于导电填料在可变形聚合物基体内部或表面的网络结构，其传感机制往往是几种机制的相互组合，而不是单独存在的^[32]。

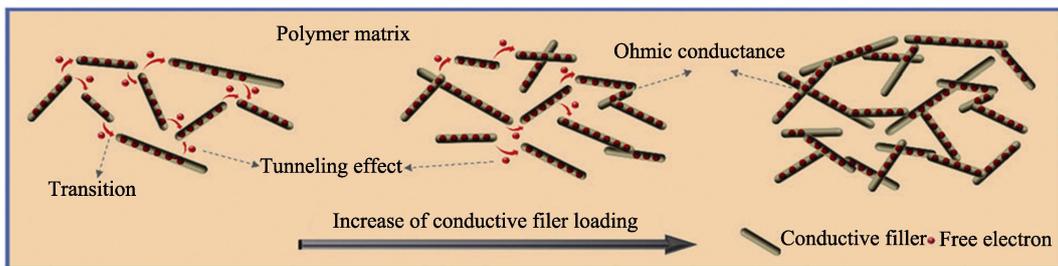


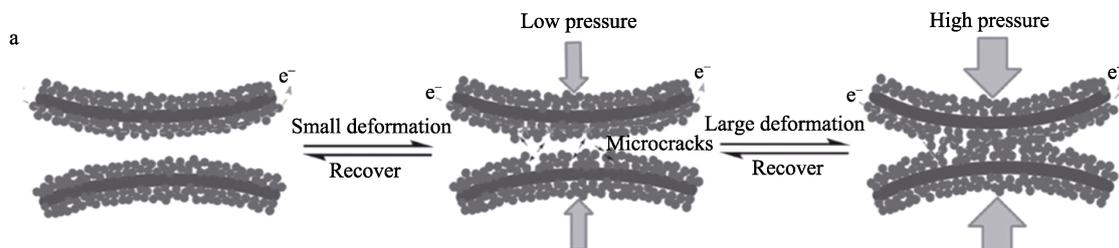
图 3 导电聚合物复合材料的导电机理示意图^[28]

Fig. 3 Schematic illustration of conductive mechanism of CPCs^[28]

对于基于石墨烯和聚合物的三维多孔结构的柔性应变传感器而言，其传感机制具有特殊性。当导电填料涂覆于聚合物泡沫表面时，其传感机制主要为裂纹扩展和断开机制，因为裂纹在拉伸变形过程中容易在脆性导电层中传播；而对于导电填料分布于聚合物基体内部的柔性多孔应变传感器，其传感机制则主要为导电网络的断开机制和隧穿效应的相互组合共同控制^[33]。

WU 等^[34]报道了一种 CB 涂覆于 PU 海绵的多孔泡沫应变传感器，CB@PU 传感器在施加小应变时电阻会增加，但在高应变时电阻会降低，如图 4 所示。当对 CB@PU 海绵施加小应变时，CB 层中的微裂纹断开，局部导电通路的断开导致电阻增大，电

流降低；随着应变的逐渐增大，裂纹间隙和裂纹密度逐渐扩大，进一步降低了 CB 层的电导率（如图 4b 和 c 中的 A 区域所示，其中 $\Delta R/R_0$ 为电阻的相对变化率， R_0 为样品初始电阻， $\Delta R = R - R_0$ ， R 为样品电阻， ΔR 为样品电阻的变化）；当施加应变达到一定值时，CB@PU 骨架开始接触，CB 层之间形成了更多的导电通路，导致电阻降低，电流增大（如图 4b 和 c 中的 B 区域所示），即裂纹扩展和重叠-断开机制同时起作用；持续增加压力和应变将导致样品电阻的持续降低和电流的持续增大（如图 4b 和 c 中的 C 区域所示）。因此，连续压缩变形过程中的协同作用使 CB@PU 海绵不仅能检测大应变/压力范围内的变形，而且能以高灵敏度检测小应变/压力。



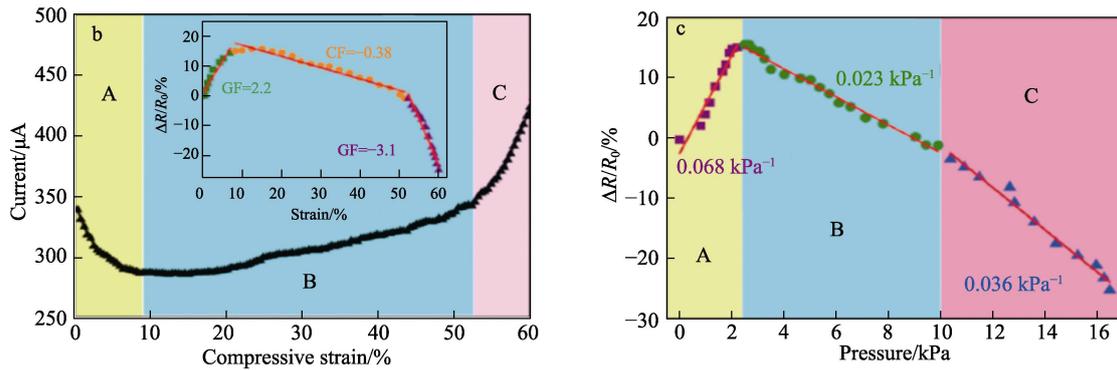


图 4 CB@PU 海绵在连续压缩变形过程中导电路径的演化示意图 (a); CB@PU 海绵的压缩应变与响应电流的关系曲线及其相应的灵敏度系数 (GF) (b); 电阻的相对变化率 ($\Delta R/R_0$) 随压力的变化 (c)^[34]

Fig. 4 Schematic evolutions of the conductive pathways in CB@PU sponge during continuous compressive deformation (a); Relationship curve between compressive strain and response current of CB@PU sponge and its corresponding sensitivity coefficient (b); Change of relative resistance change rate ($\Delta R/R_0$) versus pressure (c)^[34]

2 具有多孔结构的石墨烯/聚合物柔性应变传感器的构筑工艺

多孔结构的石墨烯基 CPCs 具有高孔隙率和大比表面积, 由于其结合了机械灵敏性、高导电性以及低滞后性, 在压变传感器领域具有广阔的应用前景^[35]。目前, 制备具有多孔结构的石墨烯基 CPCs 主要有 3 种方法。第 1 种方法是在绝缘的多孔聚合物 (通常为 PU 泡沫或海绵) 表面沉积石墨烯, 其通用方法是将聚合物泡沫直接浸渍于石墨烯或 GO 分散液中, 然后进行溶剂蒸发或 GO 的还原^[36]。该方法的主要优点是制备工艺简单, 但聚合物泡沫表面与石墨烯的结合通常为较弱的物理相互作用, 导致石墨烯导电网络接触松散^[37-38]。第 2 种方法是首先制备均匀分散的石墨烯/聚合物混合分散液, 然后采用物理发泡、化学发泡、可溶性盐或糖模板的溶解或其他特殊工艺 (如冷冻干燥), 形成多孔泡沫结构, 此时石墨烯主要分散于聚合物基体的内部而非骨架表面。以上 2 种工艺制备的三维石墨烯网络具有结构稳定性低的缺点。第 3 种方法是首先构筑三维石墨烯泡沫或气凝胶, 然后在石墨烯骨架上浸渍柔性聚合物, 即回填法^[39]。三维石墨烯骨架的构筑工艺主要包括以下 2 类, 分别为金属泡沫模板法和聚合物泡沫模板法等。对于金属泡沫模板法而言, 首先通过化学气相沉积 (CVD) 工艺, 将石墨烯生长在金属泡沫模板上, 蚀刻掉金属模板后保留三维石墨烯泡沫骨架。对于聚合物泡沫模板法而言, 首先将石墨烯沉积于聚合物泡沫表面, 高温热处理将聚合物模板刻蚀掉后保留三维石墨烯网络。基于石墨烯泡沫的柔性应变传感器表现出高灵敏度和低压力检测范围的显著优点, 但复杂的制作工艺和极

端的实验条件 (高温和腐蚀性化学品等) 限制了大规模生产, 阻碍了实际应用^[40]。因此, 探索简便、环保、可实现商业化的三维石墨烯网络构建策略, 使石墨烯基复合压力传感器具有高灵敏度、高柔韧性和变形性、宽的压力探测范围和可重复性, 仍然具有挑战性^[41]。下面分别介绍上述 3 种策略在构筑具有多孔结构的石墨烯/聚合物柔性应变传感器领域的研究进展。

3 具有三维多孔结构的柔性应变传感器的压阻传感性能

3.1 基于聚合物泡沫的柔性应变传感器的性能

聚合物海绵或泡沫具有成本低、生产规模大、弹性好、泡孔结构丰富、孔径可调等诸多优点。其中, 应用最为广泛的为 PU 海绵或泡沫。目前, 基于导电聚合物海绵的压力/应变传感复合材料已被广泛报道^[35]。将导电纳米材料溶液浸涂在多孔弹性体或海绵上, 是一种制备高灵敏度、高柔性传感材料的新方法。研究证实, 这种基于低成本聚合物泡沫的传感器在灵敏度、压力范围、信噪比、响应时间、线性度和稳定性方面均表现出良好的性能^[8]。

YAO 等^[35]为了构建具有致密和断裂微观结构的大面积导电海绵, 采用商用 PU 海绵浸渍 GO 分散液, 将 GO 纳米片均匀涂覆在 PU 海绵骨架上, 干燥后将 GO/PU 海绵浸入还原剂氢碘酸溶液中, 在 PU 海绵骨架上引入导电 RGO 涂层。结果表明, RGO-PU 导电海绵的压阻传感机制是基于压缩变形过程中导电纳米纤维之间的接触变化所引起的电阻信号变化。导电海绵的制备过程和压阻传感机制如图 5 所示。

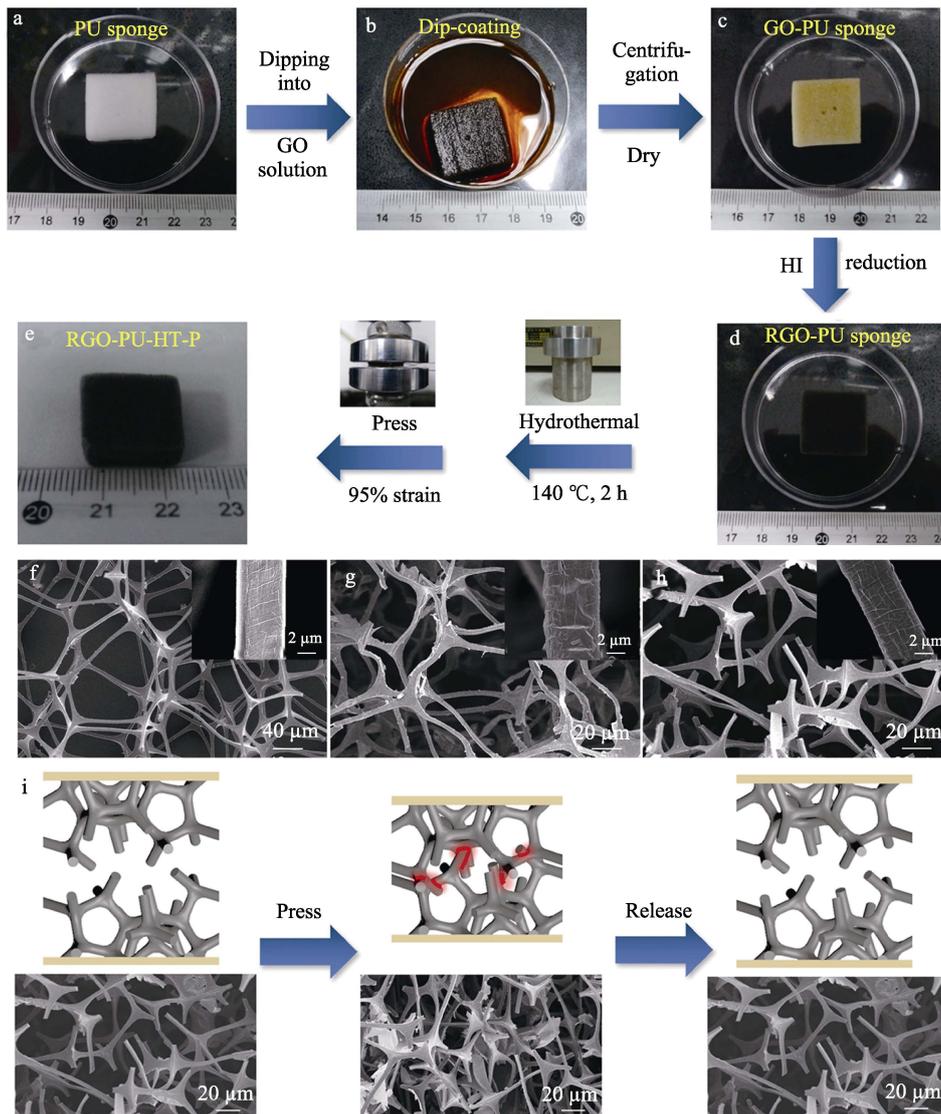


图 5 石墨烯包覆 PU 海绵的制备工艺、微观结构和压力传感模型：带有裂纹的 RGO-PU 海绵制作过程示意图 (a~e)；RGO-PU 海绵、水热处理 RGO-PU 海绵 (RGO-PU-HT) 和压缩处理 RGO-PU-HT 海绵 (RGO-PU-HT-P) 的 SEM 图 (f-h)；制备的 RGO-PU-HT-P 海绵压力传感器的压力传感模型以及纤维网络随压缩变形的接触面积变化 (i)^[35]

Fig. 5 Preparation process, microstructures, and pressure-sensing models of graphene-wrapped PU sponges: Schematic illustration of preparation procedure of fractured RGO-PU sponges (a~e); SEM images of RGO-PU sponge, hydrothermally treated RGO-PU sponge (RGO-PU-HT), and compressed treated RGO-PU-HT sponge (RGO-PU-HT-P) (f~h); Pressure-sensing model of as-prepared RGO-PU-HT-P sponge pressure sensor, showing contact area variation of fiber network with compressive deformation (i)^[35]

MA 等^[18]以多孔 PU 海绵为基础，采用简单的浸涂-层层静电自组装-原位还原工艺，制备了轻质可压缩导电 MWCNT/RGO@PU 海绵，用于压阻传感器，制备工艺如图 6 所示。MWCNT 和 RGO 通过静电组装交替涂覆在 PU 海绵上，在 PU 海绵骨架上形成高效导电的 MWCNT/RGO 杂化网络。制备的 MWCNT/RGO@PU 导电海绵具有非常低的密度 (0.027~0.064 g/cm³)、优异的可压缩性 (高达 75%) 和高导电性。此外，与 RGO@PU 和 MWCNT@PU 海绵相比，MWCNT/RGO@PU 在外加压力 (0~5.6 kPa) 和应变范围 (0~75%) 下表现出更大的相对电阻变化和更优异传感性能。该导电海绵的电学性能和压阻性能与

浸涂周期、悬浮液浓度、外加压力和应变等密切相关。

DING 等^[8]制备了一种基于 PU 泡沫的低成本多功能压力传感器。首先，合成了一种高度分散的亲水性 RGO 油墨，功能化 MWCNTs 的加入有助于 RGO 薄片间电荷的相互渗透。将 PU 泡沫反复浸渍于 MWCNTs-RGO 混合油墨中，加热干燥后制得导电性可调的 MWCNTs-RGO@PU 泡沫，具有检测小幅度和大范围运动的潜力。该传感器的传感机制为：电阻率在低应变时由于微裂纹的形成而增加，在高应变时由于涂层 PU 骨架表面之间的相互作用增加而降低。同时，这些传感器表现出良好的灵活性和超过 5000 次循环的可重复性。

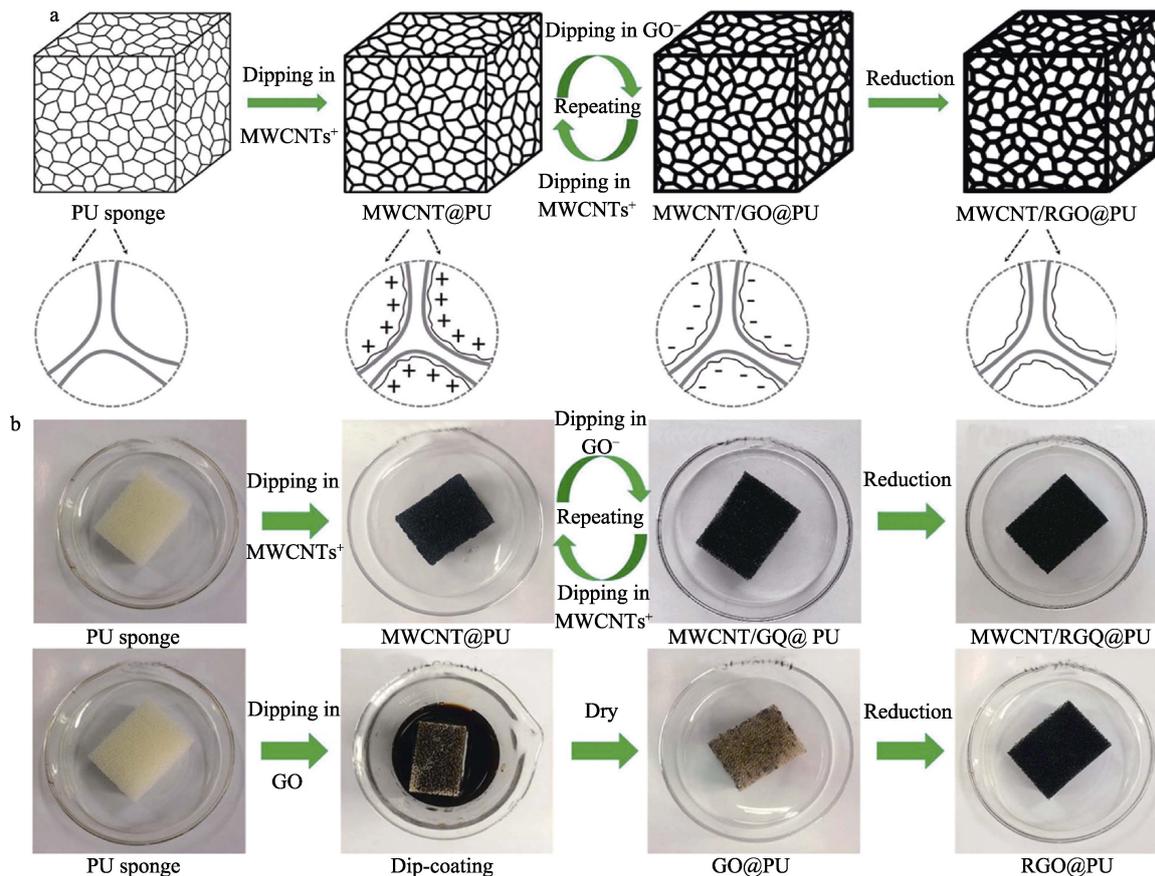


图 6 MWCNT/RGO@PU 海绵的制备过程示意图 (a); MWCNT/RGO@PU 海绵和 RGO@PU 海绵的制备过程照片 (b)^[18]
Fig. 6 Schematic diagram of preparation of MWCNT/RGO@PU sponge (a); Preparation processes of MWCNT/RGO@PU and RGO@PU sponges (b)^[18]

HODLUR 等^[42]报道了一种自组装技术, 将 GO 片层均匀涂覆在柔性 PU 泡沫上, 并进一步转化为 RGO/PU 泡沫复合材料。其中, RGO 是通过化学连接的方式接枝在 PU 泡沫表面上。研究表明, 制备的 RGO/PU 泡沫具有柔韧性高、可压缩性强、均质性好、导电性和压力敏感性高的优点。施加压力对电导率的影响表明, 压力的微小变化 (仅 $5.07 \times 10^4 \text{ Pa}$) 使电流增加超过 5 个数量级, 压力灵敏度为 3.96 Pa^{-1} 。

LUAN 等^[43]提出了一种高弹性可变形气体传感器的制备方法, 即采用浸渍涂层法将 RGO/AgNWs 杂化材料均匀修饰在多孔弹性体 PU 海绵上。RGO/AgNWs/PU 复合材料传感器的电阻可以通过改变浸渍次数来调节。在 0、30%、40% 和 60% 的拉伸应变下, 甚至在弯曲应变下, 该传感器对 NO_2 气体具有良好的室温响应。此外, 该传感器在高达 60% 的大应变下, 对氧化性气体和还原性气体都表现出稳定的响应。

UGARTE 等^[44]采用浸渍法制备了应变敏感导电 PU 泡沫/石墨烯纳米复合材料。与先浸渍 GO-后还原的工艺不同, 首先, 采用 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 自上而下液相剥离法, 获得均匀分散的石

墨烯纳米薄片, 然后, 将 PU 泡沫在超声辅助下浸渍于石墨烯/NMP 溶液中。通过分析石墨烯含量和材料的压缩变形对纳米复合材料电阻的影响发现, 石墨烯含量对电阻值的影响较大, 并且纳米复合材料的电阻对压缩力学变形非常敏感。

3.2 基于石墨烯/聚合物混合分散液的多孔柔性应变传感器的性能

将导电碳纳米材料均匀分散于聚合物基体中, 制备柔性多孔 CPCs, 是构筑柔性应变传感器的一种重要途径。ZHAI 等^[45]通过简单的溶液共混和冷冻干燥技术, 制备了基于石墨烯和 CNTs 的柔性水性聚氨酯 (WPU)-纤维素纳米晶 (CNC) 复合气凝胶 (CNTs/RGO/WC), 制备示意图如图 7 所示。该压力传感器具有三维多孔网状结构。其中, WPU-CNC 构建为三维结构骨架, 石墨烯和 CNTs 主要分布于骨架内部。石墨烯和 CNTs 协同增强的气凝胶材料的力学性能优异 (压缩强度为 76.16 kPa), 灵敏度高 (0.25 kPa^{-1})、检出限低 (0.112 kPa)、稳定性高 (>800 次循环)。

CHEN 等^[46]利用水蒸气诱导相分离技术 (一种典型的物理发泡技术), 开发了可拉伸可弯曲的具有微孔结构的导电热塑性聚氨酯 (TPU)/石墨烯复合

泡沫材料。与非发泡 TPU/石墨烯复合材料相比, TPU/石墨烯复合泡沫具有较低的模量、较大的断裂伸长率和较低的循环拉伸迟滞率。FENG 等^[41]采用一种简单的溶液共混-冷冻-溶剂提取工艺, 制备了多孔聚氨酯/石墨烯 (PU/G) 复合泡沫材料, 其制备示意图如图 8 所示。首先, 制备了均匀分散的 G/PU/二甲亚砜 (DMSO) 分散液, 将该分散液在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

下冷冻后形成的凝胶置于大量去离子水中, PU 发生絮凝, 同时, 凝胶中的 DMSO 脱除形成泡沫多孔结构。该泡沫材料不仅具有优异的压缩弹性和压缩可恢复性, 而且具有 7.62 kPa^{-1} 的超高灵敏度和 $0\sim 500\text{ kPa}$ 的超宽压力范围。同时, PU/G 复合泡沫材料可以自然附着在人体表面, 可用于检测手指弯曲、行走和跳跃等身体动作。

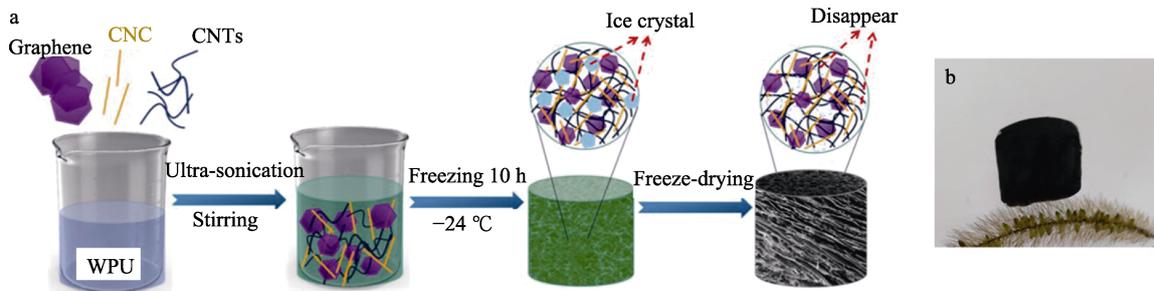


图 7 CNTs/RGO/WC 复合气凝胶制备过程示意图 (a) 及其数字照片 (b)^[45]

Fig. 7 Schematic illustration of preparation process (a) and digital picture (b) of CNTs/RGO/WC composite aerogel^[45]

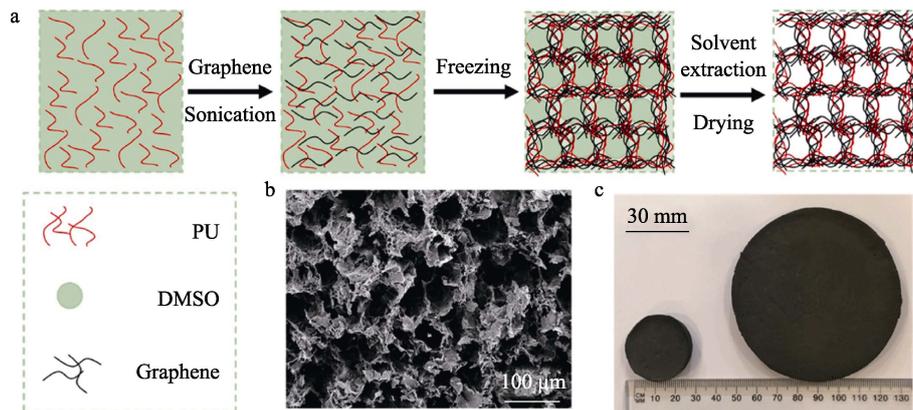


图 8 PU/G 复合泡沫的制备与表征: PU/G 泡沫的制备原理示意图 (a); 以质量分数 30% 石墨烯制得的 PU/G 复合泡沫的 SEM 图 (b) 及其制作成直径为 30 和 60 mm 不同尺寸样品的照片 (c)^[41]

Fig. 8 Preparation and characterization of PU/G composite foam: Schematic illustration of preparation of PU/G composite foam (a); SEM image (b) and photograph (c) of samples with 30 and 60 mm in diameter from PU/G composite foam prepared with mass fraction of 30% graphene^[41]

类似的, LIU 等^[17]制备了具有超高压缩性的轻质导电多孔石墨烯/TPU 泡沫材料。首先, 制备了均匀分散的石墨烯/TPU/二噁烷分散液, 然后, 采用热诱导相分离技术成功制备了多孔泡沫材料。由于石墨烯的柔韧性, 导电泡沫在循环压缩过程中具有特殊的正向压阻行为和特殊的响应模式, 并有一个转折点, 可以有效提高泡沫材料作为压阻式传感器时外部压缩应变的可识别性。此外, 在更高的压缩率下可获得更大的压缩灵敏度。由于 TPU 的高孔隙率和良好弹性, 导电 TPU 泡沫在高达 90% 的应变时仍表现出良好的压缩性和稳定的压阻传感信号。在不同压缩应变下的循环压阻传感实验中, 导电泡沫在循环加载稳定后表现出良好的可恢复性和再现性。

3.3 基于石墨烯泡沫的柔性应变传感器的性能

将石墨烯组装成三维多孔泡沫或气凝胶等宏观组装体, 在保留石墨烯纳米片的固有优势的同时, 可以提高传感灵敏度和保证石墨烯在大应变下的结构完整性, 具有很大的实际应用前景。模板法是一种直接有效控制石墨烯泡沫的方法。对于三维石墨烯泡沫而言, 目前已开发出金属泡沫模板法和聚合物泡沫模板法等构筑工艺。

3.3.1 金属泡沫模板法

金属泡沫模板法是指通过浸渍工艺或 CVD 工艺, 将石墨烯沉积在金属泡沫模板上, 蚀刻掉金属模板后保留三维石墨烯泡沫骨架。例如: SAMAD 等^[47]将泡沫镍 (Ni-F) 浸入 GO 溶液中, 将 GO 片层进行还原并蚀刻金属镍支架, 浸渍柔性 PDMS 基

体, 得到 RGO/PDMS 复合材料, 该材料可以通过电阻变化感知压缩应变。

CVD 生长法是通过精确控制反应-气体混合流动, 将石墨烯网络沉积在泡沫金属上, 然后蚀刻金属骨架, 得到石墨烯泡沫^[48]。CHEN 等^[49]通过 CVD 方法在泡沫镍上生长石墨烯, 然后将镍/石墨烯泡沫浸泡在 PDMS 和固化剂的混合溶液中; 经过固化和蚀刻, 获得了表面涂覆 PDMS 的石墨烯泡沫。YANG 等^[50]以铜网为模板, 采用 CVD 工艺制备了石墨烯编织微织物 (GM), 并制备了可以检测触摸压力强度和位置的 GM/硅橡胶柔性传感器。

应该指出的是, 基于 CVD 工艺制备石墨烯泡沫反应条件苛刻, 后续去除金属硬模板的刻蚀工艺比较复杂, 不易操作, 并且可能会破坏石墨烯的结构完整性。此外, CVD 生长的石墨烯泡沫材料在低压缩条件下通常是脆性的, 在蚀刻出模板后会发塌陷, 其几何形状、密度和孔隙率在自组装过程中不容易控制。因此, 基于金属模板制备石墨烯泡沫具有一定的局限性, 不适合大规模低成本制备压阻式柔性传感器。

3.3.2 聚合物泡沫模板法

聚合物泡沫模板法 (通常为 PU 泡沫或海绵)

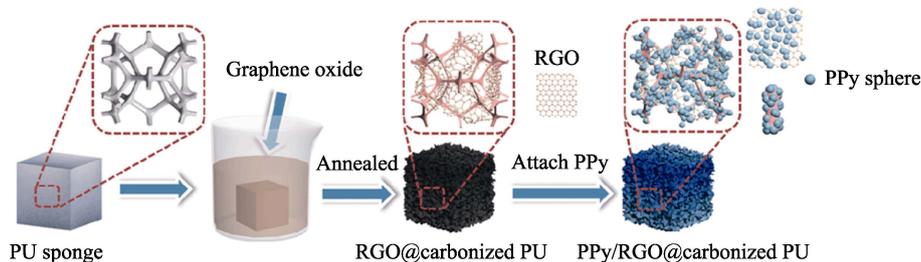


图 9 PPy/RGO@炭化 PU 纳米复合材料制备过程示意图^[52]

Fig. 9 Schematic illustration of synthesis process of PPy/RGO@carbonized PU nanocomposite^[52]

此外, 在柔性三维多孔石墨烯泡沫上涂覆弹性体聚合物后可提高其拉伸性能和体适性, 使应变传感器具有更良好的形变恢复能力, 使其在释放应变后能更快地恢复原有结构, 降低不可逆结构破坏程度。ZHANG 等^[53]以 PU 海绵为模板吸附 GO, 通过乙醇火焰处理将 GO 高温热还原, 同时去除 PU 模板, 制备出石墨烯泡沫。然后将石墨烯泡沫浸入天然橡胶 (NR) 胶乳中制备了柔性多孔 NR/石墨烯泡沫复合材料。结果表明, 在应变范围为 10%~40% 时, 该多孔柔性传感器的灵敏度系数高达 210。它可以用来检测运动步骤, 手指弯曲和识别应变类型。SAMAD 等^[54]在 1000 °C 的氮气气氛中加热 GO 涂覆的 PU 海绵, 去除 PU 模板后得到三维多孔石墨烯泡沫, 随后用 PDMS 浸渍, 得到石墨烯泡沫/PDMS 复合材料, 该复合材料可用于各种低、高应变/压力传

是制备石墨烯泡沫的简单而高效的方法。首先, 将石墨烯或其衍生物沉积于聚合物泡沫孔壁上, 然后采用高温裂解等工艺将聚合物模板去除, 从而保留三维石墨烯泡沫骨架结构。例如: DU 等^[51]首先将 PU 海绵浸泡在 GO 分散体中, 干燥后将其转移到乙醇火焰中数十秒, 将 PU 模板去除, 制备出高导电性石墨烯泡沫。该材料保留了原有 PU 海绵的三维多孔形态, 具有较高弹性, 在压缩应变为 50% 时能够完全恢复, 在压缩应变为 30% 时电阻相对变化率 ($\Delta R/R_0$) 达到 25%。WANG 等^[52]以 PU 海绵为骨架, 将 GO 包覆 PU 海绵后高温炭化, 制成多孔导电海绵, 并将导电聚合物聚吡咯 (PPy) 附着在泡孔骨架壁上, 制备示意图如图 9 所示。所得 PPy/RGO@炭化 PU 纳米复合材料保留了初始 PU 海绵的多孔形态, 其中 PPy 的形态为附着在泡孔骨架壁上的纳米球。由于在 RGO@炭化 PU 中引入了导电 PPy, 可以提供更多的接触点, 促进了电子转移, 并能够承受更多的空间变形, PPy/RGO@炭化 PU 海绵在压缩应变范围低于 33.8% 时的灵敏度系数为 0.171, 在较大的压缩应变区域时为 0.770。另外, 基于 PPy/RGO@炭化 PU 的压力传感器的压力灵敏度系数为 0.635 kPa^{-1} , 在压缩变形压力传感器领域中具有广阔的应用前景。

感。PATOLE 等^[55]首先将石墨烯嵌入 PU 泡沫的孔壁上, 高温热解炭化后得到三维泡沫石墨烯, 与黏弹性 PDMS 浸渍后形成石墨烯泡沫-PDMS 纳米复合材料。互连石墨烯网络不仅赋予复合材料优良的导电性 (高达 2.85 S/m, 而 PDMS 导电性仅为 2.5×10^{-14} S/m), 还使其具有超灵敏的压阻性能。当施加 10% 的压缩应变时, 电阻率降低了 99.94%, 初始灵敏度系数达 178。在不同应变下的循环压缩/释放实验表明, 在最大应变为 30% 时, 石墨烯泡沫-PDMS 的力学响应和压阻响应都是完全可逆的。

4 多孔柔性应变传感器在人体运动监测应用的研究进展

随着可穿戴电子技术的快速发展, 对高灵敏度、

低成本、宽响应范围的柔性压阻式传感器的需求日益迫切^[56]。多孔泡沫应变传感器的电阻随外界压力或刺激的变化而变化,因其传感器性能优异、制备简便、响应快、检测范围广、电路集成简单等优点,已成为柔性可穿戴压力传感器的前沿材料,在人体运动监测等领域得到实际应用^[57-59]。在压缩应力作用下,多孔泡沫应变传感器的临时接触面积/点增加,形成更多的导电通道,从而导致电阻降低,临时接触面积/点的数量由压缩应变/压力的大小决定^[60]。因此,特殊的多孔微观结构设计使该种传感器既可以检测人体运动时的瞬态大变形,也可以检测静态小变形,从细微运动(如说话、心跳和手腕脉冲)到剧烈运动(如关节弯曲等)的宽应变范围内均表现出高灵敏度。

DING 等^[8]以 PU 海绵为基体,采用浸渍法制备了 CNTs-RGO@PU 导电泡沫压力传感器。多孔柔性 CNTs-RGO@PU 传感器的多功能性已在广泛的应用中得到证实,如记录脉搏识别、语音识别和脸颊鼓

胀(与健康监测相关)等小尺度运动监测,以及记录手指的伸展和弯曲等大尺度身体运动监测。CHENG 等^[9]等采用浸渍-还原法制备了 RGO@TPU 导电海绵(压阻材料),并与导电聚酯(PET)织物(电极材料)黏合,制成一体化的高性能柔性压阻传感器 RGO@(PET-TPU)。该压力传感器具有良好的压阻性能,灵敏度高(小于 2.6 kPa 时灵敏度为 0.255 kPa^{-1})、检测极限宽(0~85%)、持久耐用(超过 1800 次循环)。此外,RGO@(PET-TPU)压力传感器在人体活动监测方面表现出良好的识别性和较高的可靠性,包括手指弯曲、敲击键盘、呼吸、肘部弯曲、行走姿势等。MA 等^[18]探究了轻质可压缩 MWCNT/RGO@PU 导电海绵压阻传感器在人体运动检测方面的功能应用,包括手指弯曲、肘部弯曲、肌肉收缩等的压阻传感器的响应行为变化,如图 10 所示。结果表明,该传感器对人体运动的响应具有良好的识别性、灵敏度和再现性,适合在人体运动检测和可穿戴设备上应用。

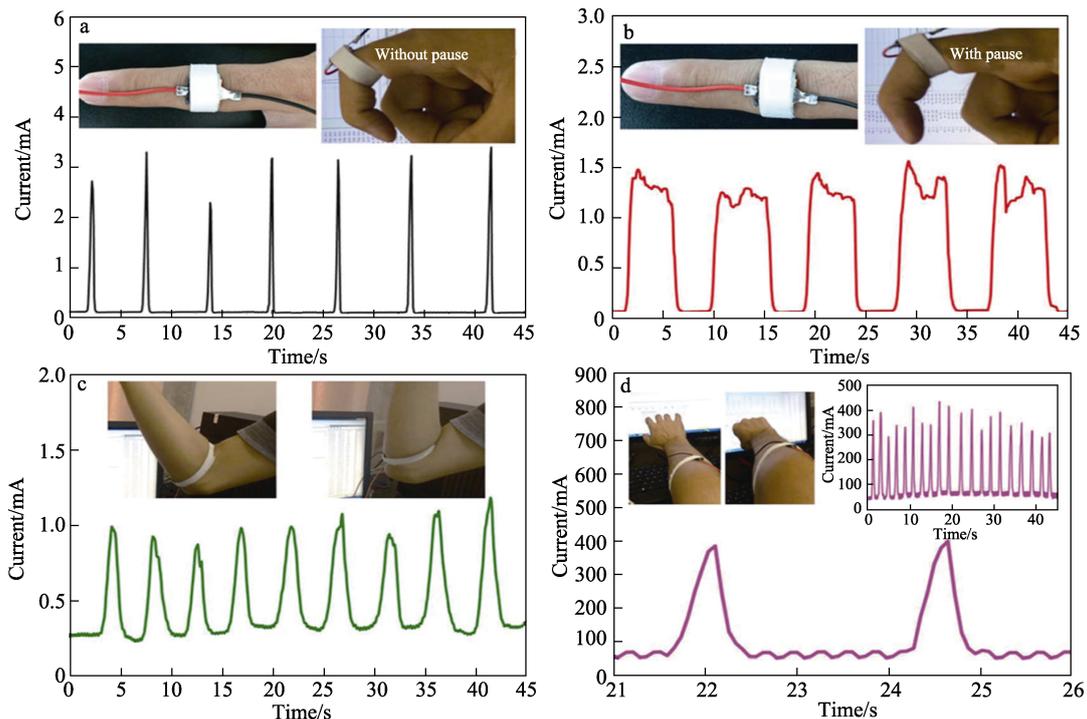


图 10 基于 MWCNT/RGO@PU 海绵压阻传感器的人体运动检测:连续弯曲状态下(a)和停顿弯曲状态下(b)传感器的电流变化;肘部弯曲(c)和肌肉收缩(d)的电流变化^[18]

Fig. 10 Human motion detection by using MWCNT/RGO@PU sponge-based piezoresistive sensor: Current changes of the sensor in response to finger continuous bending (a) and pausing bending (b); Current changes of the sensor in response to elbow bending (c) and muscle contraction (d)^[18]

ZHAI 等^[45]通过溶液共混和冷冻干燥技术制备了 CNTs/RGO/WPU/CNC 复合气凝胶(CNTs/RGO/WC),用于高灵敏度压力传感器。研究发现,多孔柔性 CNTs/RGO/WC 压阻传感器可以成功地检测人体的各种动作,如手指弯曲、下蹲-上升、行走、跑

步等,并通过电信号有效地提取实时信息。

5 结束语与展望

开发具有灵敏度高、响应快、检测限超低、检测范围宽、成本低、循环稳定性高和生物相容性好

的柔性压阻式应变传感器, 始终是科研工作者追求的目标。近年来, 基于石墨烯和聚合物的三维多孔结构的柔性应变传感器在实现该目标方面取得了巨大进步。本文总结分析了柔性应变传感器的传感机制, 包括裂纹扩展机制、重叠-断开机制和隧穿效应机制等。介绍了 3 种构筑具有多孔结构的柔性应变传感器的工艺, 其中, 基于低成本聚合物泡沫或海绵的柔性应变传感器在灵敏度、压力范围、信噪比、响应时间、线性度和稳定性方面均表现出良好性能, 极具发展前景。详细总结了通过上述 3 种工艺制备的柔性应变传感器的传感性能。介绍了柔性多孔应变传感器在人体运动监测领域的应用实例。

目前, 对于基于石墨烯和聚合物的三维多孔结构的柔性应变传感器的研究还存在以下问题: (1) 针对传感器的微观机理的研究不够完善, 例如: 仅依靠裂纹扩展、重叠-断开机制和隧穿效应等机制难以解释传感器的电信号-应变曲线上经常出现的“肩峰”现象, 应加强对传感器微观结构在应变前和应变后的表征分析; (2) 具有多孔泡沫或海绵结构的柔性应变传感器的新构筑工艺的研究较为缺乏, 如: 最近有些学者采用便捷高效的 3D 打印技术, 制备具有多孔结构的柔性应变传感器, 然而相关方面的研究还不够细致深入; (3) 大多数多孔结构的柔性应变传感器很难同时兼具高灵敏度、快速响应、高稳定性、宽检测范围等多项优异性能, 应从微观结构的角度出发, 分析其传感机制, 指导柔性应变传感器的微观和宏观结构设计。

在人体运动监测方面, 虽然具有多孔泡沫结构的柔性压阻式应变传感器在该方面表现出优异的识别性、灵敏度和再现性, 但如何保障其实际应用的可行性仍面临巨大挑战。例如, 在大拉伸应变下不破坏基体材料, 同时保持传感器的良好线性度和可循环性; 进一步增强传感器在各种复杂环境条件下的适应性和稳定性, 同时提高传感器与人体皮肤的生物相容性; 实现多孔柔性应变传感器的商业化, 开发传感器的智能可视化数据平台; 集成多功能传感器(如温度、压力、生理信号等)的研发; 相关配套器件(如电源装置和信号传输装置等)的研发等。

参考文献:

- [1] YANG C Q, ZHANG D Z, WANG D Y, *et al.* Ultra-sensitive, stretchable, and bidirectional wearable strain sensor for human motion detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(18): 7076-7086.
- [2] LIU C, LE L, ZHANG M S, *et al.* Tunable large-scale compressive strain sensor based on carbon nanotube/polydimethylsiloxane foam composites by additive manufacturing[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(6): 2101337.
- [3] LAI Y C, YE B W, LU C F, *et al.* Extraordinarily sensitive and low-voltage operational cloth-based electronic skin for wearable sensing and multifunctional integration uses: A tactile-induced insulating-to-conducting transition[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(8): 1286-1295.
- [4] GE J, SUN L, ZHANG F R, *et al.* A stretchable electronic fabric artificial skin with pressure-, lateral strain-, and flexion-sensitive properties[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(4): 722-728.
- [5] WANG X J, LI H, WANG T Y, *et al.* Flexible and high-performance piezoresistive strain sensors based on multi-walled carbon nanotubes@polyurethane foam[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(22): 14190-14196.
- [6] BAI P, ZHU G, JING Q S, *et al.* Membrane-based self-powered triboelectric sensors for pressure change detection and its uses in security surveillance and healthcare monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(37): 5807-5813.
- [7] PANG C, LEE G Y, KIM T, *et al.* A flexible and highly sensitive strain-gauge sensor using reversible interlocking of nanofibres[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(9): 795-801.
- [8] DING Y R, XUE C H, GUO X J, *et al.* Flexible superamphiphobic film with a 3D conductive network for wearable strain sensors in humid conditions[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(1): 345-355.
- [9] CHENG H N, ZHANG N Y, YIN Y J, *et al.* A high-performance flexible piezoresistive pressure sensor features an integrated design of conductive fabric electrode and polyurethane sponge[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(9): 2100263.
- [10] ZHANG Y, GAO Q, ZHANG S, *et al.* RGO/MXene sandwich-structured film at spunlace non-woven fabric substrate: Application to EMI shielding and electrical heating[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 614: 194-204.
- [11] LIU L X, CHEN W, ZHANG H B, *et al.* Tough and electrically conductive $Ti_3C_2T_x$ MXene-based core-shell fibers for high-performance electromagnetic interference shielding and heating application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133074.
- [12] HU H L, MA Y L, YUE J L, *et al.* Porous GNP/PDMS composites with significantly reduced percolation threshold of conductive filler for stretchable strain sensors[J]. *Composites Communications*, 2022, 29: 101033.
- [13] SENGUPTA D, KAMAT A M, SMIT Q, *et al.* Piezoresistive 3D graphene-PDMS spongy pressure sensors for IoT enabled wearables and smart products[J]. *Flexible and Printed Electronics*, 2022, 7(1): 015004.
- [14] TOPRAKCI H A K, TURGUT A, TOPRAKCI O. Flexible composites used as piezoresistive pressure sensors[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46: 6904-6907.
- [15] YAN T, WU Y T, YI W, *et al.* Recent progress on fabrication of carbon nanotube-based flexible conductive networks for resistive-type strain sensors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, 327: 112755.
- [16] WU X D, HAN Y Y, ZHANG X X, *et al.* Large-area compliant, low-cost, and versatile pressure-sensing platform based on microcrack-designed carbon black@polyurethane sponge for human-machine interfacing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(34): 6246-6256.
- [17] LIU H, DONG M Y, HUANG W J, *et al.* Lightweight conductive graphene/thermoplastic polyurethane foams with ultrahigh compressibility for piezoresistive sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 73-83.
- [18] MA Z L, WEI A J, MA J Z, *et al.* Lightweight, compressible and electrically conductive polyurethane sponges coated with synergistic multiwalled carbon nanotubes and graphene for piezoresistive sensors[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(15): 7116-7126.
- [19] NAGHDI S, JALEH B, ESLAMIPANAH M, *et al.* Graphene family, and their hybrid structures for electromagnetic interference shielding applications: Recent trends and prospects[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, (19): 1030-1031.

- [20] XUE S S, TANG Z H, ZHU W B, *et al.* Stretchable and ultrasensitive strain sensor from carbon nanotube-based composite with significantly enhanced electrical and sensing properties by tailoring segregated conductive networks[J]. *Composites Communications*, 2022, 29: 100987.
- [21] WANG Z H, ZHANG L, LIU J, *et al.* Highly stretchable, sensitive, and transparent strain sensors with a controllable in-plane mesh structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 11(5): 5316-5324.
- [22] LI X, ZHANG R J, YU W J, *et al.* Stretchable and highly sensitive graphene-on-polymer strain sensors[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(1): 870.
- [23] PANG Y, TIAN H, TAO L Q, *et al.* Flexible, highly sensitive, and wearable pressure and strain sensors with graphene porous network structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 26458-26462.
- [24] ZHAO H, BAI J B. Highly sensitive piezo-resistive graphite nanoplatelet-carbon nanotube hybrids/polydimethylsilicone composites with improved conductive network construction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(18): 9652-9659.
- [25] WANG S, XIAO P, LIANG Y, *et al.* Network cracks-based wearable strain sensors for subtle and large strain detection of human motions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(19): 5140-5147.
- [26] DUAN L Y, FU S R, DENG H, *et al.* The resistivity-strain behavior of conductive polymer composites: Stability and sensitivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(40): 17085-17098.
- [27] LI G J, DAI K, REN M N, *et al.* Aligned flexible conductive fibrous networks for highly sensitive, ultrastretchable and wearable strain sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(24): 6575-6583.
- [28] LIU H, LI Q M, ZHANG S D, *et al.* Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: A critical review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(45): 12121-12141.
- [29] DONG M Y, WANG C, LIU H, *et al.* Enhanced solid particle erosion properties of thermoplastic polyurethane-carbon nanotube nanocomposites [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(5): 1900010.
- [30] LUO Q, MA H, HOU Q Z, *et al.* All-carbon-electrode-based enduring flexible perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(11): 1706777.
- [31] SHI S Y, WANG L Y, PAN Y M, *et al.* Remarkably strengthened microinjection molded linear low-density polyethylene (LLDPE) *via* multi-walled carbon nanotubes derived nanohybrid shish-kebab structure[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 167: 362-369.
- [32] WAJAHAT M, LEE S, KIM J H, *et al.* Flexible strain sensors fabricated by meniscus-guided printing of carbon nanotube-polymer composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 19999-20005.
- [33] CHEN J W, YU Q L, CUI X H, *et al.* An overview of stretchable strain sensors from conductive polymer nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(38): 11710-11730.
- [34] WU X D, HAN Y Y, ZHANG X X, *et al.* Large-area compliant, low-cost, and versatile pressure-sensing platform based on microcrack-designed carbon black@polyurethane sponge for human-machine interfacing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(34): 6246-6256.
- [35] YAO H B, GE J, WANG C F, *et al.* A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(46): 6692-6698.
- [36] XIAO J L, TAN Y Q, SONG Y H, *et al.* A flyweight and superelastic graphene aerogel as a high-capacity adsorbent and highly sensitive pressure sensor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(19): 9074-9080.
- [37] TIAN H, SHU Y, WANG X F, *et al.* A graphene-based resistive pressure sensor with record-high sensitivity in a wide pressure range[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8603.
- [38] MONTAZERIAN H, RASHIDI A, DALILI A, *et al.* Graphene-coated spandex sensors embedded into silicone sheath for composites health monitoring and wearable applications[J]. *Small*, 2019, 15(17): 1804991.
- [39] QIN Y Y, PENG Q Y, DING Y J, *et al.* Lightweight, superelastic, and mechanically flexible graphene/polyimide nanocomposite foam for strain sensor application[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 8933-8941.
- [40] KIM S J, MONDAL S, MIN B K, *et al.* Highly sensitive and flexible strain-pressure sensors with cracked paddy-shaped MoS₂/graphene foam/Ecoflex hybrid nanostructures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(42): 36377-36384.
- [41] FENG C F, YI Z F, JIN X, *et al.* Solvent crystallization-induced porous polyurethane/graphene composite foams for pressure sensing[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 194: 108065.
- [42] HODLUR R M, RABINAL M K. Self assembled graphene layers on polyurethane foam as a highly pressure sensitive conducting composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 90: 160-165.
- [43] LUAN Y G, ZHANG S L, NGUYEN T H, *et al.* Polyurethane sponges decorated with reduced graphene oxide and silver nanowires for highly stretchable gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 265: 609-616.
- [44] UGARTE L, GÓMEZ-FERNÁNDEZ S, TERCJAK A, *et al.* Strain sensitive conductive polyurethane foam/graphene nanocomposites prepared by impregnation method[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 90: 323-333.
- [45] ZHAI J Y, ZHANG Y, CUI C, *et al.* Flexible waterborne polyurethane/cellulose nanocrystal composite aerogels by integrating graphene and carbon nanotubes for a highly sensitive pressure sensor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9: 14029-14039.
- [46] CHEN Y J, LI Y, XU D H, *et al.* Fabrication of stretchable, flexible conductive thermoplastic polyurethane/graphene composites *via* foaming[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(100): 82034-82041.
- [47] SAMAD Y A, LI Y, ALHASSAN S M, *et al.* Novel graphene foam composite with adjustable sensitivity for sensor applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(17): 9195-9202.
- [48] WU C, FANG L J, HUANG X Y, *et al.* Three-dimensional highly conductive graphene-silver nanowire hybrid foams for flexible and stretchable conductors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(23): 21026-21034.
- [49] CHEN Z P, XU C, MA C Q, *et al.* Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(9): 1296-1300.
- [50] YANG T T, WANG W, ZHANG H Z, *et al.* Tactile sensing system based on arrays of graphene woven microfabrics: Electromechanical behavior and electronic skin application[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 10867-10875.
- [51] DU X S, LIU H Y, MAI Y W. Ultrafast synthesis of multifunctional N-doped graphene foam in an ethanol flame[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 453-462.
- [52] WANG R J, TAN Z Q, ZHONG W B, *et al.* Polypyrrole (PPy) attached on porous conductive sponge derived from carbonized graphene oxide coated polyurethane (PU) and its application in pressure sensor[J]. *Composites Communications*, 2020, 22: 100426.
- [53] ZHANG W Q, YIN B, WANG J, *et al.* Ultrasensitive and wearable strain sensors based on natural rubber/graphene foam[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 1001-1008.
- [54] SAMAD Y A, LI Y, SCHIFFER A, *et al.* Graphene foam developed with a novel two-step technique for low and high strains and pressure-sensing applications[J]. *Small*, 2015, 11(20): 2380-2385.
- [55] PATOLE S P, REDDY S K, SCHIFFER A, *et al.* Piezoresistive and mechanical characteristics of graphene foam nanocomposites[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2: 1402-1411.