

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.008

电纺 PVDF 纤维膜为基底的传感器制备及性能

陈昌华^{1,2}, 周建平¹, 许燕¹, 李志磊¹

(1. 新疆大学智能制造现代产业学院, 乌鲁木齐 830000; 2. 新疆智能装备研究院, 新疆阿克苏 843000)

摘要: 聚偏氟乙烯(PVDF)纤维膜因其特殊的孔隙结构、比表面积大和性能稳定等优点在医疗、环境等领域应用广泛。PVDF 纤维因其弯曲特性可以作为柔性电子基底的潜在选择,将 PVDF 纤维膜作为电路的承载基底,结合三电极体系制备了一种柔性电化学传感器。采用静电纺丝技术制备柔性 PVDF 纤维膜基底,通过丝网印刷工艺将三电极图案转移到基底上,用金纳米颗粒(AuNPs)修饰工作电极提高其传感性能,构建了柔性丝网印刷电极传感器。通过对纤维膜和电极的微观形貌表征发现,PVDF 溶液浓度为 10% 时,纤维膜的纤维直径主要分布在 231.9 nm,且具有良好的疏水性和拉伸性,其粗糙的表面使得电极承印效果良好。通过电化学工作站对制备的传感器进行改性和传感性能分析,发现经 AuNPs 修饰后,传感器的电化学响应性能提升较大且无其他干扰产生,传感器具有良好的稳定性,能进行定向改性。将工作电极负载乙酰胆碱酯酶,以乙酰胆碱为检测底液,发现即使在浓度低至 0.5 mM 下,改性的三电极传感器仍具有良好的电流响应。所述传感器还能应用在其他物质检测上,以静电纺丝制备的 PVDF 纤维膜可作为柔性电子设备基底的一个新的可行应用。

关键词: 聚偏氟乙烯;丝网印刷;静电纺丝;柔性基底;电化学传感器

中图分类号: S951.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0057-07

Preparation and performance of sensors based on electrospun PVDF fiber film

CHEN Changhua^{1,2}, ZHOU Jianping¹, XU Yan¹, LI Zhilei¹

(1. Xinjiang University College of Intelligent Manufacturing Modern Industry, Urumqi 830000, China;

2. Xinjiang Intelligent Equipment Research Institute, Aksu 843000, China)

Abstract : Polyvinylidene fluoride (PVDF) fiber membranes were widely utilized in medical and environmental applications due to their unique pore structure, specific surface area, and stable performance. The bending characteristic of these membranes make them promising candidates for use as flexible electronic substrates. By utilizing PVDF fiber membrane as the supporting substrate for circuits, and combining a three-electrode system, a flexible electrochemical sensor was fabricated. The flexible fiber membrane substrate was prepared using electrostatic spinning technology. A flexible screen-printed electrode sensor was constructed by transferring a three-electrode pattern onto the substrate through a screen-printing process, with the working electrode modified using gold nanoparticles (AuNPs) to enhance its sensing performance. Micro-morphological characterization of the fiber membrane and electrodes reveal that at a concentration of 10% for the PVDF electrospinning solution, the fiber diameter distribution of the fiber membrane is 231.9 nm, and it exhibits excellent hydrophobicity and stretchability. Additionally, the rough surface of the membrane contribute to an effective printing outcome for the electrode. The modified sensing performance of the prepared sensors was analyzed using an electrochemical workstation. It was observed that the electrochemical response of the sensors significantly improved following modification with AuNPs, without any interference from other substances. The sensors demonstrate good stability and could be modified directionally. The working electrode was loaded with acetylcholinesterase, and acetylcholine was used as the detection substrate, revealing that the modified sensor exhibit a robust current response even at concentrations as low as 0.5 mM. Furthermore, the described sensors are applicable for the detection of other substances, and PVDF fiber membranes produced through electrostatic spinning present a promising new application as substrates for flexible electronic devices.

Keywords : polyvinylidene fluoride ; screen printing ; electrospinning ; flexible substrate ; electrochemical sensor

基金项目: 新疆维吾尔自治区天山英才-科技创新领军人才项目(2022TSYCLJ0044), 维吾尔自治区高校科研项目(XJEDU2024P030)

通信作者: 周建平, 博士, 教授, 硕士生/博士生导师, 研究方向为机电一体化、生物传感

收稿日期: 2024-09-06

引用格式: 陈昌华, 周建平, 许燕, 等. 电纺 PVDF 纤维膜为基底的传感器制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 57-63.

CHEN Changhua, ZHOU Jianping, XU Yan, et al. Preparation and performance of sensors based on electrospun PVDF fiber film[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 57-63.

近年来,随着科技的发展,具有感知功能的柔性电子设备吸引了广泛的研究,呈现出巨大的市场潜力^[1-2]。柔性电子设备具有较低的刚度,能更好地贴合人类、动物和植物的不规则表面,这一特性是传统传感电子设备所不具备的,目前各种具有较低刚度的柔性电子设备已迅速应用于各个领域^[3-5]。其中可穿戴电子设备在柔性电子设备中得到更多的关注,因为可穿戴电子设备在动态分析过程中具备连续、无创和实时的特性,因此成为研究的热点^[6]。一般可穿戴传感器通常由柔性基板、敏感活性层和电极组成。柔性基板是整个传感器的载体,其特性之一是能与检测对象的表面相贴合,软性材质具有优异的柔韧性和可塑性,能够轻松应对电子设备形状和尺寸的变化。同时,柔性材质还具有良好的电导性和化学稳定性,能够确保电极在复杂环境下仍能保持稳定的性能。目前可穿戴电子基底主要有聚二甲基硅氧烷^[7]、聚酰亚胺^[8]、聚酯^[9]、纸^[10]等。这些基底都具有一定的拉伸或延展性,制备简单的同时还拥有良好的化学惰性,是当前可穿戴式传感器的主要应用材料。然而它们无法附着在不规则、波浪和弯曲的表面上,且基底表面光滑,电极层容易脱落,需要特殊封装工艺和外界支撑。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种性能优良的氟聚合物,易溶于强极性溶剂(二甲基乙酰胺),其分子结构式为 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 。PVDF具有出色的化学稳定性、热稳定性以及力学稳定性,被公认为是一种优良的聚合物膜材料,广泛应用于油水分离、气体隔离、电池隔层以及生物传感器等多个领域^[11-12]。纳米科技的发展使具有纤维结构层次特性的纤维基底在可穿戴电子设备上的应用成为可能^[13]。采用涂覆法在二维纤维膜上附着金属颗粒、碳基材料或高分子复合材料,形成导电图层,从而实现柔性可穿戴电子设备的制备^[14-15]。涂覆法通常以沉积、印刷、拼接等工艺,将这些导电材料层积在纤维基底表面。如Zhu等^[16]将碳纳米管(CNTs)油墨涂布到纳米纸上制备的导电纤维素纳米纸开发了高性能的有机发光器件。Lan等^[17]采用静电纺和静电喷涂相结合的技术,将碳纳米微球嵌入二维纤维膜基底中构建了一款穿戴式纳米发电机。丝网印刷技术是一种常见的电极制备技术,用于各种电子器件和传感器中制作电极。该技术利用丝网印刷工艺,在基底表面上生成电极图案,为开发高性能的传感器件奠定了基

础^[18]。

静电纺丝是制备PVDF纤维膜的一种简单、有效的方法^[19],将PVDF纤维膜作为电路的承载基底,在提供稳定的支撑下,其柔性特点具有更好的适应性。笔者采用静电纺和丝网印刷工艺相结合的方式制备了一款柔性三电极传感器。通过丝网印刷工艺将三电极图案转移至由静电纺丝制备的柔性纤维膜上,构建了一种柔性丝网印刷电极传感器,其具有一定的传感性能,并通过微观形貌分析不同电纺液浓度下纤维形貌对基底成型的影响。采用金纳米颗粒(AuNPs)对工作电极进行改性进一步提高传感性能。以乙酰胆碱(ATCl)为底物溶液,将乙酰胆碱酯酶(AchE)负载于工作电极上,通过电化学工作站表征分析传感器的稳定性和对检测目标的灵敏度响应,验证静电纺丝和丝网印刷工艺的协同作用可为柔性电子传感设备的开发应用提供一种新思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF:分子量130 000,上海阿拉丁生物科技股份有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):纯度>99%,上海阿拉丁生物科技股份有限公司;

导电碳浆:深圳优信电子科技有限公司;

Ag/AgCl:深圳优信电子科技有限公司;

AchE:上海生工生物工程股份有限公司;

ATCl:上海生工生物工程股份有限公司;

氯金酸(HAuCl_4):上海生工生物工程股份有限公司;

磷酸盐缓冲液(PBS):上海生工生物工程股份有限公司。

1.2 仪器及设备

静电纺丝机:JDF05,长沙纳仪仪器科技有限公司;

数显磁力搅拌:MS-280-H,杭州旌斐仪器科技公司;

电子天平:HZ-124/35,福州华志科学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:ALPHA II,德国布鲁克公司;

接触角测试仪:JJ2000B2,中国Powerach公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):JEM-F200,

日本电子株式会社;

电化学工作站:DH7000C,江苏东华分析仪器有限公司;

烘箱:101-2AB,天津市泰斯特仪器有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PVDF 纤维膜制备

以PVDF为溶质、DMF为溶剂配置浓度为8%, 9%, 10%, 11%, 12%的电纺前驱液,在磁力搅拌器中持续搅拌10 h,并静止消除气泡,温度为60℃。静电纺设置参数:针头与收集辊相距为15 cm,针头电压为15 kV,注射器推进速度1 mL/h,收集辊转速为900 r/min,采用19号空心喷头,喷头挤出的液滴在电场力的拉伸下形成射流进而形成纤维,纤维固化被收集在接收器上,得到PVDF纤维膜。

1.3.2 三电极传感器制备

将制备的PVDF纤维基底固定于平整平面,在200目(74 μm)的网板一侧涂敷搅拌均匀的导电碳浆,用刮刀通过挤压方式将三电极体系图案转移到PVDF纤维基底上,60℃下干燥1 h,使用Ag/AgCl油墨涂覆在参比电极上60℃下干燥1 h,使用柔性聚氯乙烯(PVC)绝缘胶带划定电极区域,制备得到三电极传感器。传感器整个制备过程如图1所示。

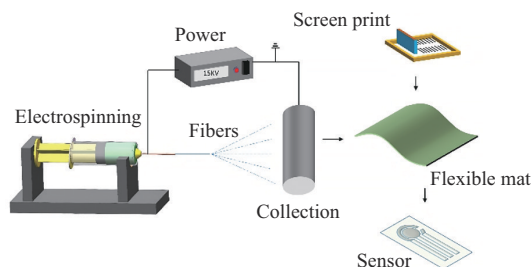


图1 传感器流程示意图

Fig. 1 Schematic representation of sensor

1.4 测试与表征

(1) 微观形貌分析:通过FESEM对不同浓度下的PVDF纤维膜进行微观形貌观察,分析其表面微观结构,设备设定电压5 kV,喷金时长2 min。

(2) 纤维直径表征:采用Image J分析软件测量纤维直径,在SEM图片上随机挑选50根纤维测量其直径大小并分析直径分布。

(3) 接触角测试:裁剪尺寸大小为1 cm×5 cm²的不同浓度下PVDF纤维膜,将其平整地贴于玻璃片上,使用接触角测量仪器通过移液枪在膜同一水平线上不同位置分别滴下5 μL的水,拍下接触界面的照片,计算膜的接触角大小。每个样品各重复测

量三次,取其平均值。

(4) FTIR 分析:通过FTIR仪对PVDF纤维膜进行红外光谱扫描分析,测试纤维基底表面的官能团或化学式的变化。设定红外扫描次数64次,扫描波数范围为400~4 000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

(5) 电化学表征:采用电化学工作站对所制备的传感器的电化学行为进行测量。在测试电极之前,所有电极在PBS (pH=7.4)溶液下进行预处理(循环伏安法扫描10圈,电位-0.6~0.8 V,扫描速度为80 mV/s),激活电极。在氧化还原偶联溶液(5 mM[Fe(CN)₆]³⁻+0.1 M KCl)中采用循环伏安法扫描5圈(电位-0.6~0.8 V;扫描速度80 mv/s),分析传感性能。以ATCl为检测底物,采用时间-电流法(*i-t*)检测传感器对ATCl的传感性能。

2 结果与讨论

2.1 PVDF 纤维结构与性能分析

图2为不同电纺前驱液浓度下PVDF纤维膜微观形貌,图2a为8%浓度时纤维膜形貌,由图2a可见,纤维交错间夹杂着许多球形结构,这是由于PVDF含量较少,溶液黏度较低,电纺过程中,PVDF分子间相互作用力较小,导致泰勒锥不稳定,纤维易断裂,从而产生溶剂挥发不完全,产生串珠现象。

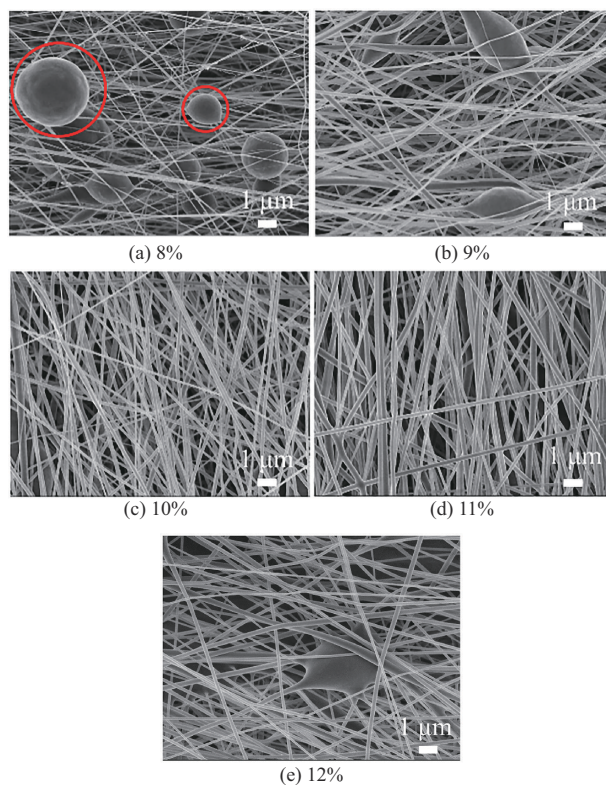


图2 不同浓度时PVDF纤维SEM图片

Fig. 2 SEM images of PVDF fiber with different concentration

图2b为电纺前驱液浓度为9%时纤维形貌,由图2b可见,球形的串珠结构变成了梭形结构,由于溶液浓度的增加使得分子间作用力加强,纤维强度增加,纤维形成的稳定性减少了纤维断裂情况。当电纺前驱液浓度为10%时,如图2c所示,微观形貌下纤维分布清晰,呈现相互交错的孔隙结构且无串珠和断裂现象的产生,11%浓度时(如图2d所示)其纤维形貌与10%浓度下无明显差别,纤维分布均匀,无其他结构产生。在10%,11%浓度下溶液黏度和电场力达到了一个相对平衡状态,容易得到连续稳定的纤维。当电纺前驱液浓度为12%时,如图2e所示,可看出纤维之间出现了黏结现象,是由于溶质含量高于溶剂含量,导致溶液浓度高,溶液表面张力过大,此时电场力无法保持与溶液表面张力的平衡状态而无法制备连续、均匀的纤维。

进一步分析不同浓度下PVDF纤维膜的纤维直径(D)分布,如图3所示。图3a为电纺前驱液浓度为8%时,分子间强度较低,拉伸过程中纤维还未固化便断裂,使得纤维直径较细。图3b为9%浓度时,由于溶液分子间中作用力增强,纤维直径变大,由于和电场力之间未达到平衡,使得纤维直径分布范围

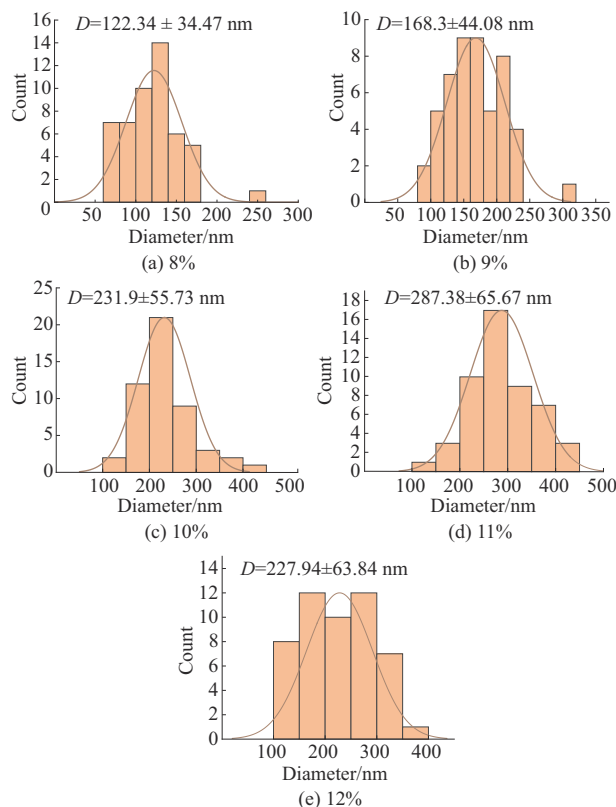


图3 不同浓度时PVDF纤维直径分布

Fig. 3 PVDF fiber diameter distribution with different concentration

较大。图3c为10%浓度下纤维直径分布,主要集中在231.9 nm,此时分布较为均匀,此时电场力和溶液表面张力达到一个相对平衡状态,纤维直径在一个稳定状态。图3d为11%浓度时,纤维直径集中在287.38 nm附近,但其分布开始有扩散趋势。图3e为12%浓度下纤维直径分布,由于电场力无法克服溶液表面张力,直径分布较为分散。

图4a为电纺前驱液浓度为8%~12%下PVDF纤维膜接触角测试,由图4a可看出PVDF纤维膜具有强的疏水性。纤维膜表面的粗糙度会影响其疏水性,纤维直径集中且分布均匀的膜表面相对平滑,膜的疏水性较低。当纤维之间夹杂着其他结构时会导致纤维的形貌和结构随机分布,膜表面串珠、断裂结构增加了表面的粗糙度。这种粗糙的表面形态使得水滴与膜表面之间的接触角增大,进而增强了膜表面的疏水性,伴随着溶液浓度的增加,其接触角有降低趋势^[20]。图4b为电纺前驱液8%~12%浓度下PVDF纤维膜应力-应变关系。不同浓度纤维膜均有一定的力学性能。较高浓度时由于纤维直径不均匀,纤维膜各处强度不同,拉伸还未到达最大值便在强度最低处断裂。较低浓度下纤

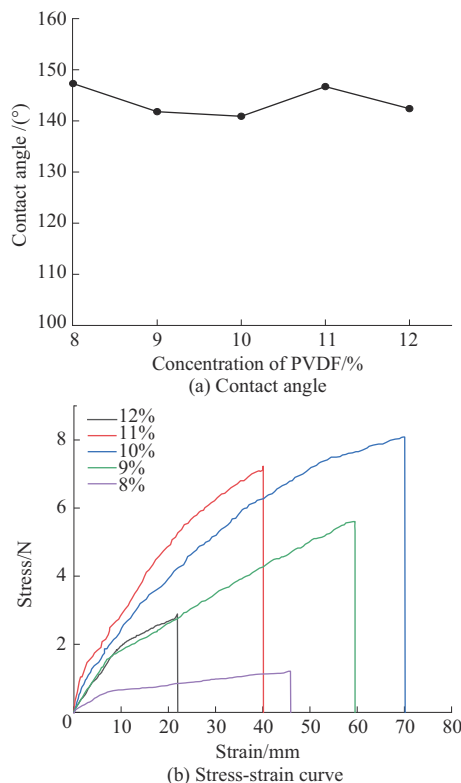


图4 PVDF纤维膜接触角和应力-应变曲线

Fig. 4 Contact angle and stress-strain curve of PVDF fiber film

维直径较细,且串珠结构导致其力学性能降低,拉伸强度较低。浓度为10%时纤维直径分布均匀且较为集中,具有较好的力学性能,其应力和应变分别为8 N和70 mm。

图5为PVDF纤维膜FTIR谱图。在 $3\,030\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个明显的吸收峰,这与C—H拉伸振动密切相关;在 $1\,180\text{ cm}^{-1}$ 处,观察到了一个强吸收峰,这主要归因于C—F的非对称振动。在 $1\,400$, $1\,060$, 872 cm^{-1} 处出现了吸收峰,这些峰均为 $-\text{CF}_2$ 的特征吸收峰^[21]。在电纺纤维成型时,高压静电场产生强烈的电场力,PVDF溶液在电场力作用下受到牵伸,纤维直径显著减小,同时发生极化现象,从而诱导PVDF材料中 α 晶型向 β 晶型转变。FTIR分析中除了PVDF的特征峰没有其他的峰,说明制备的PVDF膜没有掺入其他杂质,且电纺过程没有化学反应的发生,不会影响自身性能^[22],具有良好的化学惰性。此外,静电纺丝制备的纤维薄膜表面具有较强的静电吸附性,可通过静电吸附作用实现和不同基底的贴合。

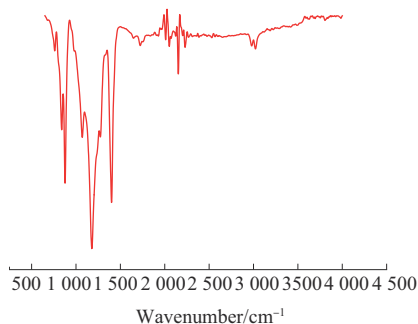


图5 PVDF纤维膜FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectroscopic of PVDF fiber film

2.2 电极微观形貌分析

以10%浓度PVDF纤维膜作为电极基底,通过SEM图像对转移到基底上的三电极图案进行微观表征,如图6所示。图6a为工作电极裸电极(SPE)的SEM图,电极是由均匀分布的石墨薄片组成;进一步通过SPE横截面(图6b)的SEM图,观察到电极呈现一个粗糙的结构,这是由于PVDF纤维膜是由微纳米的无规则纤维构成,其多结构的空隙分布可以使部分油墨渗透,使得干燥后的电极相比于常规光滑塑料基底有更粗糙的结构,粗糙的电极结构提供了更大反应面积,有利于后期改性材料及目标检测物的吸附。对于丝网印刷的基底,表面粗糙度越大,油墨的吸收性能越好,油墨渗透率越大,导致电

极的结构越粗糙,有利于提高电极的灵敏度^[23]。

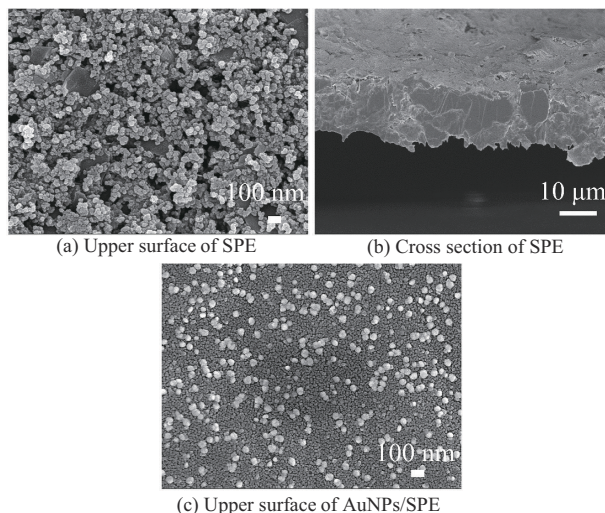


图6 电极微观图像

Fig. 6 SEM image of electrode

2.3 不同弯曲角度下电化学分析

对制备的三电极传感器进行弯曲性能测试发现,在 $0\sim 15^\circ$ 弯曲状态下,多次弯曲后电极不会出现断裂、脱落等。进一步使用循环伏安(CV)法分析了柔性器件在常规弯曲状态下的电化学性能,如图7所示,与无弯曲曲线相比,在 $0\sim 15^\circ$ 的弯曲角度下,CV响应曲线变化幅度较小,所制备的柔性电极具有良好的弯曲强度,能满足 15° 以内的弯曲角度常规检测物表面的有效贴合。

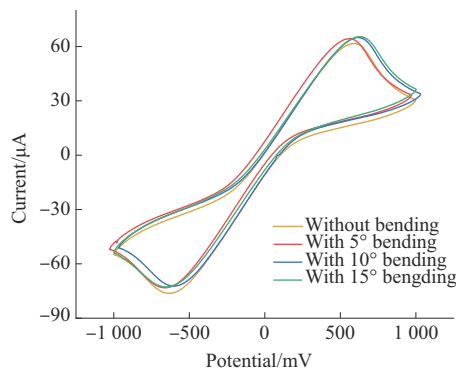


图7 弯曲下电化学响应

Fig. 7 Electrochemical response under bending

2.4 传感器性能表征

分子界面的检测电流较小,为进一步提高传感器的性能,采用电沉积AuNPs对工作电极进行改性,图6c为电沉积AuNPs于电极上的微观形貌,由图可见,电极上AuNPs均匀分布在电极表面,很少聚集。采用CV对改性电极(AuNPs/SPE),SPE进行电化学响应分析,如图8所示,为修饰电极、裸电极

在氧化还原探针 $\{5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, 0.1 \text{ mol/L KCl}\}$ 下的 CV 曲线图。当 AuNPs 修饰于 SPE 上时,响应曲线变化明显,电极表现出更高的氧化和还原峰值电流和更小的电压比,是由于 AuNPs 具有提高电导率和加速电子转移的能力,从而提高了电极的传感能力,传感器具有一定的改性能力。

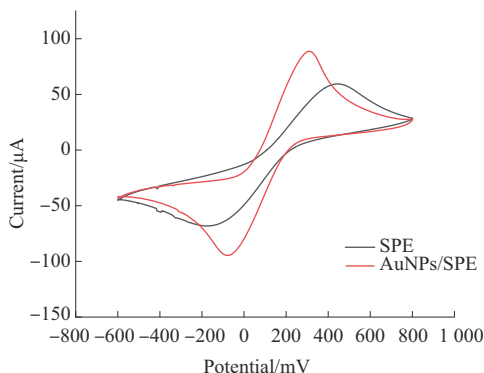


图8 SPE 和 AuNPs/SPE 电化学响应

Fig. 8 Electrochemical response of SPE and AuNPs/SPE

2.5 传感器的检测性能分析

AchE 能促进 ATCl 水解生成硫代胆碱,导致相应的电流变化^[24]。为研究传感器的检测性能,采用时间电流法,检测 (0.5 ~ 4 mM) 浓度 ATCl (在 0.1 mol/L PBS 中稀释) 下的电流响应。如图 9 所示,当 ATCl 浓度增大时峰值电流迅速增加,整个过程在 20 s 内基本完成,说明电催化反应速度较快,该传感器能实现快速检测。在 0.5~4 mM 的范围内,传感器的峰值 ATCl 浓度有一个较好的线性关系,线性方程: $I=11.79C+5.68$ (I 代表响应电流, C 代表 ATCl 的浓度),灵敏度为 11.79,线性相关系数 $R^2=0.988$,如图 10 所示。即使在低浓度 (0.5 mM) 下也能有效催化 ATCl 的水解,所述传感器具有良好的灵敏度,且能实现低浓度检测。

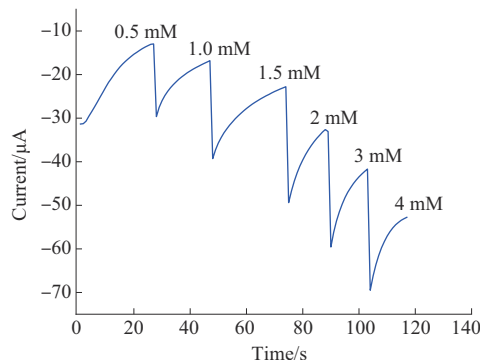


图9 传感器在不同 ATCl 浓度下电流响应

Fig. 9 Current responses for sensor under different ATCl concentration

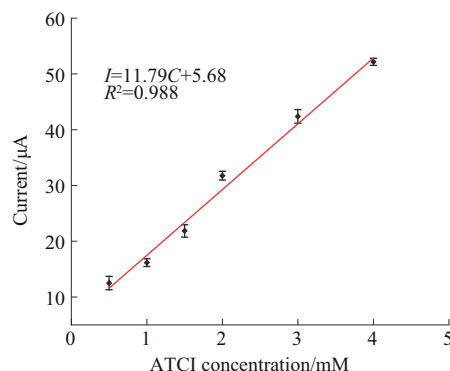


图10 传感器在 ATCl(0~4 mM)下测定的校准曲线

Fig. 10 Calibration curve of sensor with ATCl (0~4 mM)

3 结论

(1)静电纺工艺制备的 PVDF 纤维膜,溶液浓度是影响纤维形貌的重要因素。在电纺前驱液 8% 浓度下溶液和电场力之间无法保持在一个平衡状态使得出现串珠现象。当浓度增加时,分子间作用力增强,在 10% 和 11% 浓度下,溶液表面张力和电场力达到一个相对平衡,其纤维分布均匀,无其他结构产生。当浓度增加到 12% 时,分子间作用力大于电场力,纤维间出现黏结现象。且在 10% 浓度下,纤维直径集中,膜表面相对平滑,具有较强的疏水性和化学惰性,是作为柔性基底的良好选择。

(2)以纤维膜为承载基底,电极能很好地在纤维膜上进行图案化,纤维基底纤维间特殊的孔隙结构有利于导电油墨的吸收,电极能更好地承印膜表面,多次弯曲下电极不会发生断裂、脱落等。传感器在 15° 弯曲范围内仍能保持稳定的电化学响应,且具有一定的弯曲性。所述方法具有制备柔性电子的潜在可能性。

(3)采用 AuNPs 对传感器电极表面进行改性,采用电化学沉积制备了分布均匀、反应表面积大的改性电极,循环伏安响应证明传感器性能进行了大幅度提高,电化学表征过程中无其他干扰反应,传感器具有良好的稳定性,可以进行改性。以 ATCl 为研究对象,通过时间-电流法对改性电极进行电化学检测,水解过程中,电流响应明显,在 20 s 内即可完成电流响应,在 0.5 mM 低浓度下仍能产生响应电流,电极具有良好的灵敏度。传感器定向改性后还能应用于其他检测对象。

参考文献

- [1] CHOI S, LEE H, GHAFARI R, et al. Recent advances in flexible and stretchable bio-electronic devices integrated with nanomaterials [J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.), 2016, 28(22):

- 4 203–4 218.
- [2] TRUNG T, LEE N. Flexible and stretchable physical sensor integrated platforms for wearable human-activity monitoring and personal healthcare[J]. *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.), 2016, 28(22):4 338–4 372.
- [3] ZHAO Pengcheng, XU Jie, HAN Mengdi. Patient-centric care: Unveiling the potential of wearable electronics in clinical practice[J]. *Wearable Electronics*, 2024, 12(17):119–136.
- [4] ZHENG Qingbin, LEE Jenghun, SHEN Xi, et al. Graphene-based wearable piezoresistive physical sensors[J]. *Materials Today*, 2020, 36(12):158–179.
- [5] JAYATHILAKA W, QI K, QIN Y, et al. Significance of nanomaterials in wearables: A review on wearable actuators and sensors[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(7). DOI: 10.1016/j. am. 2019.12.004.
- [6] KIM J, CAMPBELL A, WANG J, et al. Wearable biosensors for healthcare monitoring[J]. *Nature Biotechnology*, 2019, 37(2). DOI: 10.1038/s41587-019-0045-y.
- [7] IM H, LEE S, MUHAMMAD N, et al. Flexible PI-based plant drought stress sensor for real-time monitoring system in smart farm[J]. *Electronics*, 2018, 7(7). DOI:10.3390/electronics7070114.
- [8] MAHATO K, WANG J. Electrochemical sensors: From the bench to the skin[J]. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 2021, 34(4). DOI:10.1016/j. snb. 2021.130178.
- [9] ZHANG Chao, ZHANG Chi, WU Xinyue, et al. An integrated and robust plant pulse monitoring system based on biomimetic wearable sensor[J]. *NPJ Flexible Electronics*, 2022, 6(1). DOI: 10.1038/s41528-022-00177-5.
- [10] CODRUTA V, FLORINA P, MARIN G, et al. Stone paper as a new substrate to fabricate flexible screen-printed electrodes for the electrochemical detection of dopamine[J]. *Sensors*, 2020, 20(12). DOI:10.3390/s20123609.
- [11] 吴阳阳, 褚涵祺, 曹琪, 等. TPU/PVDF层合纳米纤维膜的防水透气性能研究[J]. *合成技术及应用*, 2023, 38(4):40–44.
- WU Yangyang, CHU Hanqi, CAO Qi, et al. Study on waterproof and moisture permeability of TPU/PVDF laminated nanofiber membranes[J]. *Synthetic Technology & Application*, 2023, 38(4): 40–44.
- [12] 董玉莹, 刘廷艳, 郭妙玲, 等. GO/PVDF/PVP静电纺丝纳米复合膜及其性能研究[J]. *唐山师范学院学报*, 2023, 45(6):29–33.
- DONG Yuying, LIU Tingyan, GUO Miaoling, et al. The property of GO/PVDF/PVP composite nanofiber prepared by using electrospinning technology[J]. *Journal of Tangshan Teachers College*, 2023, 45(6):29–33.
- [13] LEE J, BYRON L, WOO J, et al. Stretchable electronics: Recent advances in 1D stretchable electrodes and devices for textile and wearable electronics: Materials, fabrications, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(5). DOI:10.1002/adma.201902532.
- [14] 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. Technology status and development of flexible fabric sensor[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2020, 26(1):16–23.
- [15] 王霖龙, 刘岩, 景媛媛, 等. 纤维基可穿戴电子设备的研究进展[J]. *纺织学报*, 2020, 41(12):157–165.
- WANG Jilong, LIU Yan, JING Yuanyuan, et al. Advances in fiber-based wearable electronic devices[J]. *Journal of Textile Research*, 2020, 41(12):157–165.
- [16] ZHU Hongli, XIAO Zhengguo, LIU Detao, et al. Biodegradable transparent substrates for flexible organic-light-emitting diodes[J]. *Energy & Environmental Science: EES*, 2013, 6(7):2 105–2 111.
- [17] LAN Lingyi, XIONG Jiaqing, GAO Dace, et al. Breathable nanogenerators for an on-plant self-powered sustainable agriculture system[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3):5 307–5 315.
- [18] 周晋宇, 陆菲. 丝网印刷在微电子器件中的应用研究进展[J]. *广东印刷*, 2022(6):16–19.
- ZHOU Jinyu, LU Fei. Application of printing electronic technology in microelectronic device[J]. *Guangdong Printing*, 2022(6): 16–19.
- [19] 岳青, 王绍德, 徐飞, 等. 静电纺丝技术及其在各领域中的应用[J]. *材料导报*, 2021, 35(S1):594–599.
- YUE Qing, WANG Shaode, XU Fei, et al. Electrostatic spinning technology and its application in various fields[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(S1):594–599.
- [20] 布热比耶·玉苏普, 李新梅, 王晓辉, 等. 浓度及溶剂配比对PVDF静电纺纳米纤维膜的影响[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(10):116–120.
- BUREBIYE Yusupu, LI Xinmei, WANG Xiaohui, et al. Effect of concentration and solvent ratio on PVDF electrospun nanofiber membranes[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(10):116–120.
- [21] 程司辰. 基于静电纺丝法的PVDF基锂离子电池隔膜的制备与表征[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- CHEN Sichen. The preparation and characterization of PVDF-based lithium-ion battery separators by electrospinning[D]. Shanghai: Donghua University, 2013.
- [22] LEE B, PARK B, YANG H, et al. Effects of substrate on piezoelectricity of electrospun poly(vinylidene fluoride)-nanofiber-based energy generators[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(5):3 520–3 527.
- [23] PASCHOALIN R, GOMES N, ALMEIDA G, et al. Wearable sensors made with solution-blow spinning poly(lactic acid) for non-enzymatic pesticide detection in agriculture and food safety. [J]. *Biosensors Bioelectronics*, 2021, 38(14). DOI: 10.1016/j. bios. 2021.113875.
- [24] MIAO Yuqing, HE Nongyue, ZHU Junjie. History and new developments of assays for cholinesterase activity and inhibition. [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 19(2). DOI:10.1021/cr900214c.