



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Textile Engineering—Article

多功能热电织物用于可穿戴无线传感系统

何昕阳^a, 蔡佳欣^a, 刘明远^a, 倪学鹏^b, 刘文迪^a, 郭翰宇^a, 俞建勇^c, 王黎明^{a,*}, 覃小红^{a,*}

^a Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China

^b College of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China

^c Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 April 2023

Revised 16 May 2023

Accepted 30 May 2023

Available online 17 October 2023

关键词

热电织物

可穿戴设备

无线电

多功能传感系统

户外可穿戴信号监测

摘要

柔性热电材料在智能可穿戴设备中发挥着重要作用,如可穿戴发电、自供电传感和个人热管理。然而,随着物联网(IoT)和人工智能(AI)的快速发展,对可穿戴电子产品的舒适性、多功能性和可持续运行性提出了更高的标准,而要满足目前报道的热电器件的所有要求仍然具有挑战性。在此,我们提出了一种基于热电针织面料的多功能、可穿戴、无线传感系统,其透气性超过 $600 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,可拉伸性达到120%。该器件配合无线传输系统,可以通过手机应用程序(APP)实现对人体呼吸的自供电监测。此外,还设计了集成热电系统,将光热转换和被动辐射冷却相结合,实现了太阳能驱动面内温差供电并通过APP监测室外阳光强度。此外,我们还根据针织物的各向异性,解耦了太阳照射下变形过程中电阻和热电压的复杂信号,使器件能够通过APP监测和优化运动员的户外身体活动。这种新型的基于热电织物的可穿戴和无线传感平台在下一代智能纺织品中具有广阔的应用前景。

© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. 引言

智能穿戴设备已进入新时代。通过材料的加工和设备的集成,人们可以随时随地佩戴这些设备,并且这些设备可以实时准确地监测人体的多项指标[1–4]。其中,人体生理监测系统显示出巨大的潜力,因为它可以帮助人们监测呼吸频率[5]、皮肤温度[6]、人体运动[7]、康复运动[8]、室外太阳通量[9]等日常指标。因此,随着电子设备的数量不断增加,对传统电能系统供电的智能终端的需求也随之提高。有线充电系统通常是电源,其外观笨重、寿命短及具有潜在毒性,阻碍了智能可穿戴设备的进一步发

展。因此,本研究开发了一种易于获取、高效且便携的新能量收集技术[10–15]。人体和外部环境时刻产生大量的废热,包括体温、呼吸温度、阳光等[16–18]。热电材料可以直接将人体与外部环境的温差持续转化为电能,成为可穿戴设备的良好选择[19–24]。

然而,基于热电材料的自供电器件的制备和应用存在一些问题[25–31]。一方面,随着可穿戴设备集成度的快速提高,仅具有单一温度或应变传感性能的传感器已不能满足日常使用的需求[32–33]。例如,人们在户外活动时会不可避免地受到阳光直射。因此,需要设计一种基于阳光的传感系统来监测人类活动或帮助身体识别光的强度以

* Corresponding authors.

E-mail addresses: wangliming@dhu.edu.cn (L. Wang), xhqin@dhu.edu.cn (X. Qin).

2095-8099/© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

英文原文: *Engineering*, 2024, 35(4): 158–167

引用本文: Xinyang He, Jiaxin Cai, Mingyuan Liu, Xuepeng Ni, Wendi Liu, Hanyu Guo, Jianyong Yu, Liming Wang, Xiaohong Qin. Multifunctional, Wearable, and Wireless Sensing System via Thermoelectric Fabrics. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.05.026>

防止晒伤。据报道,阳光是最丰富的户外资源,如果将其开发为热电自供电设备的电源,对于可穿戴设备来说是一个突破[34]。然而,提高热电材料的耐磨性以满足人类日常穿着的舒适度仍然是一个重大挑战[35–36]。通常,柔性热电材料是通过将不导电弹性体与热电材料混合或通过将热电材料印刷在柔性基板上制成的;这赋予了材料一定的柔韧性,但限制了透气性,从而阻止了水分从皮肤输送到外部,这些都会导致糟糕的穿着体验[37–41]。

此外,无线配置是传感器系统的另一个重要优势。无线传感系统可以消除内置电线故障的问题,更加便携,并且易于安装;因此,它已被广泛应用于人类生活的各个方面[42–44]。然而,基于热电材料的多功能可穿戴无线传感系统却鲜有报道。目前,基于热电的传感器产生的信号需要通过电缆连接到计算机或万用表才能显示和访问,这阻碍了整个系统与日常电子设备的集成。

为了实现可穿戴产品的多功能性和便携性,我们提出了一种基于热电织物的无线传感系统(图1)。采用溶液浸涂法制备了n型和p型热电织物,该织物具有优异的拉伸性、透气性和耐久性,是传感系统的基本单元。该器件由n型和p型热电织物组成,可与无线传感模块集成,通过手机上的应用程序(APP)实时监测人体呼吸。此外,通过静电纺丝直接将聚环氧乙烷(PEO)纳米纤维膜包裹于器件的一端,制造了一种基于光热效应和被动辐射冷却的太阳通量监测装置。该装置可以通过手机上的应用程序进行全天候太阳通量监测以及太阳能驱动的能量收集。此外,基于针织物拉伸各向异性的结构,解耦了织物拉伸时阻力的干扰,实现了室外阳光环境下人体关节运动的实时监测。总的来说,我们基于织物热电学的无线传感系统为

开发下一代可穿戴设备提供了一种新颖有效的策略。

2. 材料和方法

2.1. 材料

聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS; 1.3 wt%分散于水中; 导电级)购自Sigma-Aldrich上海贸易有限公司。碳纳米管(CNT)分散液(分散在水中,单壁,直径为1~2 nm)购自中国科学院成都有机化工有限公司。聚环氧乙烷(PEO)(平均分子量约为5 000 000; 粉末)和油胺购自上海阿拉丁生化科技有限公司。还开发了市售的棉针织面料。二甲亚砜(DMSO)和无水乙醇(99.5%)购自国药集团化学试剂有限公司。所有化学品和材料均按原样使用,无需进一步纯化。

2.2. 原始热电织物的制备

通常,使用细胞粉碎机将CNT分散体与去离子水以1:1的比例混合。将相同尺寸的棉针织物在均匀的混合分散液中浸泡1 h,并在40 °C下干燥。该过程重复三次。然后将所得织物在80 °C去离子水中剧烈搅拌以除去残余有机物并在40 °C下干燥。重复该操作三次,得到原始热电织物。

2.3. p型热电织物的制备

首先将260 μ L二甲亚砜(DMSO)加入5 mL原始PEDOT:PSS分散液中,超声分散1 h。将热电织物在所得溶液中浸泡12 h,然后在40 °C下真空干燥。重复该操作三次,得到p型热电织物。

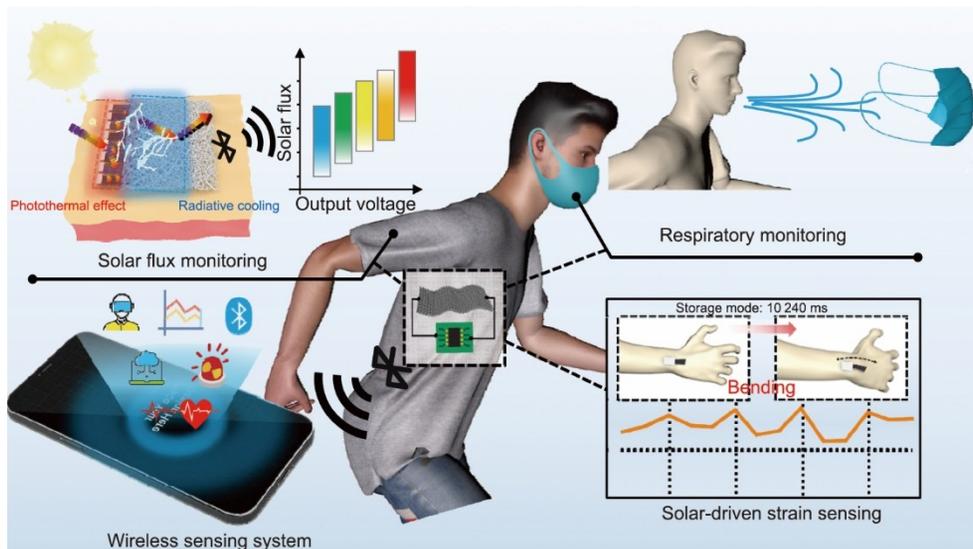


图1. 无线传感系统的示意图和应用。

2.4. n型热电织物的制备

原始热电织物表现出典型的p型热电性能。为了制备n型热电织物，根据之前的报道采用了油胺掺杂[49]。简而言之，将油胺（2.5 mL）与23.0 mL的酒精混合，并剧烈搅拌2 h。将原始热电织物在混合溶液中浸泡20 min，然后干燥，得到n型热电织物。

2.5. 热电器件和太阳能通量监测装置的制作

用于能量收集和传感测试的热电器件由四个p型热电织物（1.5 cm × 0.5 cm）和四个n型热电织物（1.5 cm × 0.5 cm）组成。铜线用于连接两种类型的织物，从而形成一对p和n。添加银胶以降低接触电阻。通过在所制备器件的一端直接静电纺丝制备PEO纳米纤维薄膜，得到太阳能通量监测装置。获得了所有参与者的书面知情同意书。

2.6. 特性描述

使用场致发射（FE）-扫描电子显微镜（SEM）（日立SU-8010；日立有限公司，日本）对织物的表面形态和CNT状态进行表征。使用万能材料试验机（25ST；天氏奥尔森试验机上海有限公司）测试织物的应变性能。采用YG461G自动透气度测量仪测量织物的透气度。使用配备积分球的紫外-可见-近红外（UV-Vis-NIR）光谱仪（Shimadzu UV3600；Shimadzu Corporation，日本）测量吸收光谱。红外（IR）（Nicolet 6700；Thermo Electron Corporation，美国）光谱采集范围为500~3500 cm⁻¹。使用太阳模拟器（CEL-FZ-A；北京晨光科技有限公司）进行标准空气质量（AM）1.5 G光谱照射。使用红外相机[226；FOTRIC智能科技（上海）有限公司]获得样品的热图像。使用定制平台测量热电织物的电导率和塞贝克系数。简而言之，我们将尺寸为20 mm × 5 mm的长复合薄膜放置在两个珀尔帖元件上进行精确测量。其中一个珀尔帖元件用于加热，另一个用于冷却，以产生温差。使用红外摄像机监测温度。两个探针以10 mm的距离直接接触复合膜两端的银胶。使用万用表（Keithley 2400，美国）测量输出电压。所有设备的传感信号均使用Keithley 2400万用表收集。

3. 结果与讨论

3.1. 透气、可拉伸热电织物的制造

图2（a）说明了透气、可拉伸热电织物的制备过程。根据参考文献，因为CNT具有优异的热电性能，并且可

以使用掺杂剂轻松将其修改为p型或n型，所以选其作为基础热电材料。选择棉针织物作为基材是因为其具有良好的柔韧性、拉伸性和透气性。通常，初始热电织物是通过将具有均匀形状的棉织物浸泡在所获得的CNT分散体中获得的。获得的织物具有极高的柔韧性和可拉伸性，可以剪切成任何形状（附录A中的图S1）。将样品放置在自建的测试平台上评估其热电性能（附录A中的图S2）。如图2（a）所示，由于氧杂质的存在，原始CNT织物具有正塞贝克系数，表明多数载流子为空穴[45–47]。据报道，油胺是一种良好的n掺杂剂，可将基于CNT的热电材料转化为具有空气稳定性的n型材料[48–49]。图S3（a）中纯CNT的直径小于附录A图S3（b）中CNT上涂覆油胺的直径。绝缘油胺导致织物的电导率略有下降，但塞贝克系数得到补偿[图2（b）]。相比之下，织物的p掺杂导致织物的电导率显著增加，这与之前对CNT/PEDOT:PSS复合材料的研究类似[50–51]。比较附录A图S3（a）和（c）中原始织物和p型织物的CNT分布模式，可以观察到浸渍后PEDOT:PSS涂层产生的隐约可见的纤维网络，表明PEDOT:PSS在纤维表面分布良好。在室温（ $T_0 = 24\text{ }^\circ\text{C}$ ）下，所有织物两端的温差（ ΔT ）与其输出热电压呈现良好的线性关系[附录A中的图S4（a）]。此外，还测量了n型热电织物的空气稳定性，以证明我们的掺杂策略的有效性[附录A中的图S4（b）]。由于针织物的独特结构，它们表现出优异的透气性[52]。如图2（c）所示，掺杂织物的透气率略低于原棉织物，这可能是由于掺杂剂在一定程度上减少了纤维间的孔隙，而针织物的结构又保留了纱线之间的孔隙，因此保持了良好的透气性。该织物的纱线采用棉纤维制成，具有良好的吸湿性。如附录A中的图S4（c）所示，织物上的水滴迅速将织物润湿，表明热电织物具有良好的吸湿性，能够满足人体与外界环境的水蒸气交换。两种织物和单纱的扫描电子显微镜（SEM）图像如附录A中的图S5所示，以做进一步说明。此外，还测试了该织物的机械性能，以探索其在可穿戴设备中的潜在用途。如图2（d）所示，n型和p型织物沿Y方向的应变值均超过130%，而沿X方向的应变值超过190%，这与棉针织物的应变值接近（附录A中的图S6）。值得注意的是，沿线圈的方向定义为Y方向。此结果表明制备过程并未降低织物的机械性能。

由于成本低、可加工性能好、集成度高，该织物可以很容易地制成大面积柔性热电器件。采用n型织物作为n型腿，p型织物作为p型腿，制作了由8个并联腿组成的柔性热电器件，如图2（e）所示。测量该器件的内阻为980 Ω。原则上，热电器件的输出电压（ U ）可定义为

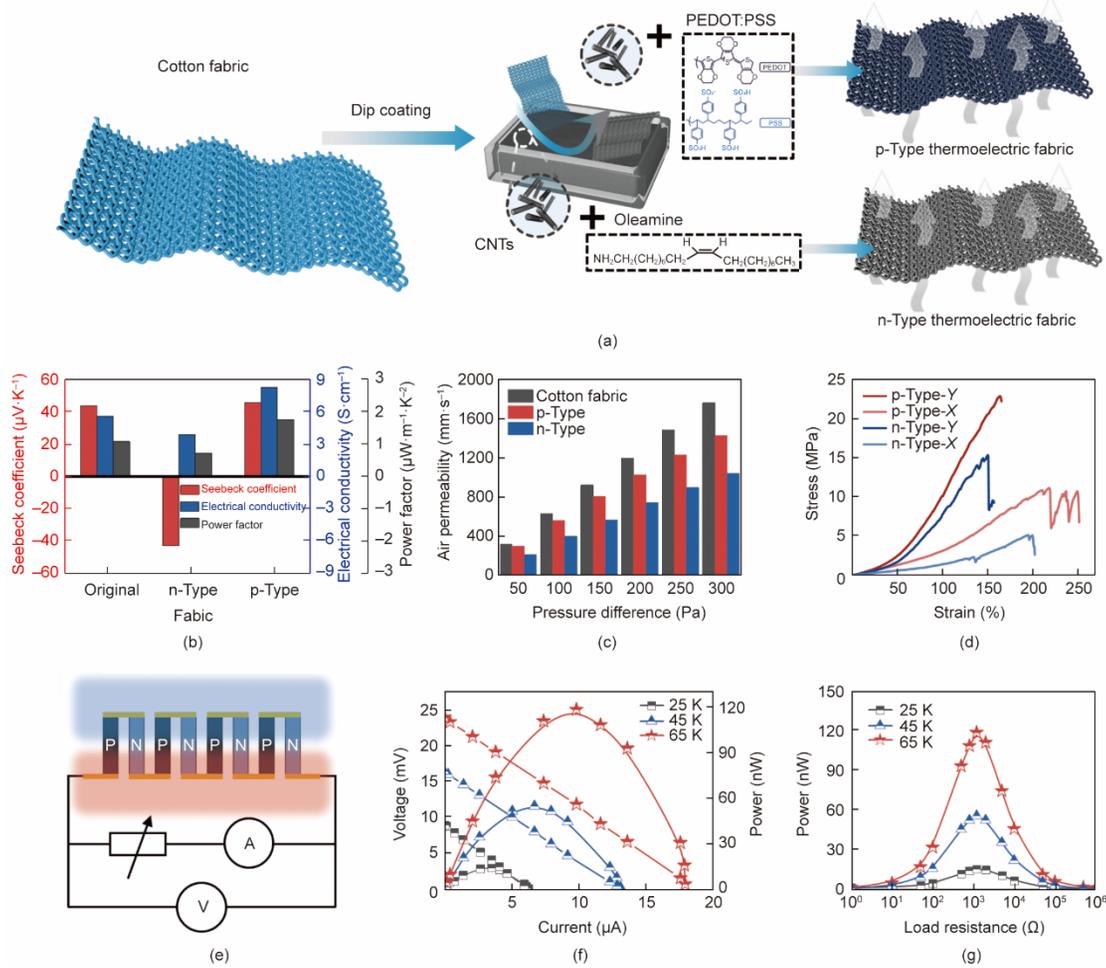


图2. (a) p型和n型热电织物的制备过程。(b) 原始热电织物、p型和n型热电织物的电导率、塞贝克系数和功率因数。(c) 不同压力下棉织物、p型和n型热电织物的透气率。(d) 不同方向p型和n型热电织物的应力-应变曲线。(e) 由4块p型热电织物(P; $1.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$)和4块n型热电织物(N; $1.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$)串联组成的热电器件示意图。V: 电压表; A: 电流表。(f) 不同温差下器件的输出电压和输出功率与电流的关系。(g) 器件的发电功率是负载电阻的函数。

$U = E - I \cdot R_{in}$, 其中, E 为器件开路电压, R_{in} 为器件内阻, I 为器件的输出电流。因此, 在一定的温差下, 器件的输出电流与输出电压成反比。通过将该器件与外部负载电阻串联, 可以绘制不同温度梯度下的输出电流-电压曲线[图2(f)]。电流与电压成反比, 输出电压随温差增大而增大。输出功率(P)使用以下表达式计算: $P = E^2 R_{load} / (R_{load} + R_{in})^2$, 其中 R_{load} 是负载电阻。当 R_{in} 和 R_{load} 良好匹配时($R_{in} = R_{load}$), 可以获得器件的最大输出功率(P_{max})。由图2(f)和(g)可知, 当负载电阻(R_{load})为 $980\ \Omega$ 时, 在不同 ΔT 下可以获得器件的最大输出电压和输出功率。然后, 将该器件直接佩戴在手腕上, 以评估其作为可穿戴发电机的实际意义。如附录A中的图S7(a)所示, 器件的一端直接与皮肤接触, 另一端缝在远离皮肤的织物上以获得足够的温差。附录A中的图S7(b)表明, 该器件冷端和热端之间的温差约为 3 K , 并且器件可以产生 1.17 mV 的连续输出热电压[附录A中的图S7(c)]。这些

结果表明我们的热电织物可以应用于可穿戴能量收集领域。

3.2. 通过热电织物实现无线温度传感

织物的热电效应使其能够在室温下以自供电模式进行温度传感测试。众所周知, 温度传感器的最小分辨率温度和不同温度之间的区分度是评估其传感性能的重要指标[53]。因此, 我们以p型织物为例进行了相应的表征。我们展示了其检测最低温度 0.27 K 的能力[附录A中的图S8(a)]。样品两端承受较小的初始温差, 实时记录输出热电压, 直至电压开始变化。此时的电压即为最小输出电压, 然后根据塞贝克系数与温度的函数关系($\Delta T = \Delta V / S$)计算出此时的温度, 将其定义为最小检测温度。附录A中的图S8(b)显示了n型和p型织物从 0 到 1 K 的温差所对应的输出热电压, 以说明整个器件的精度。附录A中的图S8(c)显示了区分不同温差的能力。传感器的循环性

能也是一个重要指标。如附录 A 中的图 S8 (d) 所示, 该器件在 100 个温度传感循环后仍保持稳定的传感特性。基于这些特性, 我们将由 8 个并联连接腿组成的柔性热电器件集成到日常面罩中, 以监测人体呼吸状况。如图 3 (a) 所示, 器件的一端直接暴露在空气中, 另一端用于靠近鼻子的口中内部测量。暴露在空气中的一端始终保持在室温, 而另一端的温度取决于鼻子的交替吸气和呼气。如红外 (IR) 图所示, 当我们呼气时, 测得的口中温度迅速升高, 与环境温度的温差迅速增大, 器件的输出热电压增大。吸入时, 环境温度的气流进入口中; 器件两端温度为室温, 输出电压迅速下降。呼气 and 吸气产生的热电压的详细情况如附录 A 中的 S8 (e) 和 (f) 所示。如图 3 (b) 所示, 正常呼吸时器件产生的热电压呈现有规律的上升和下降, 呼吸停止时迅速下降, 并稳定下来。但所有的测试数据和结果都是通过插入器件万用表来获得的, 这并不符合智能穿戴设备所倡导的便携性。

据此, 我们进一步将该器件与无线电路集成, 构建了一个蓝牙传输的无线呼吸检测系统, 有望用于呼吸系统疾病预警和呼吸骤停报警[图 3 (c) 和 (d)]。无线传感系统的工作原理描述如下: 传感器内部热电效应产生的电压信号被模数转换器收集并发送到运算放大器。然后微控制器单元对信号进行分析, 提取呼吸产生的波形、频率和周期, 并通过蓝牙将数据实时发送到移动终端。值得注意的是, 传感器的信号是在没有任何外部电源的情况下产生的, 仅依靠其热电效应产生的热电压[图 3 (e)]。如图 3 (f) 和 (g) 所示, 当用户正常呼吸时, 例如, 0~60 s 的时间段, APP 界面显示有规律的曲线变化, 对应人体的呼吸活动。然而, 当佩戴者停止呼吸时(即 60~70 s 的时间段), 曲线消失, 这意味着用户出现异常。基于该系统还设计了一款智能手套, 用于温度识别和高温检测[图 3 (h)]。传感器集成如图 3 (i) 所示。当不接触物体时, 传感器两端没有温差, 因此 App 上不会产生电压信号。然而, 当它接触到热的物体时, App 上的电压曲线会迅速上升。因此, 可以用来监测手套的触摸温度, 以确保用户的安全。综上所述, 我们设计的基于热电织物的无线传感系统在呼吸监测、高温预警等日常人体安全防护方面显示出巨大的潜力。

3.3. 基于太阳能驱动热电织物的无线太阳能通量监测系统

在日常的户外活动中, 人体经常暴露在阳光下。体温舒适度会对人体产生影响, 高强度的光甚至会伤害人体皮肤。如果我们能够实时监测白天的阳光强度, 并选择合适的衣服来抵御阳光照射, 就可以将伤害降到最低。阳光也

被报道为可穿戴设备的潜在能源, 并被广泛应用于各种便携式设备中[54–55]。基于此, 我们设计了一种基于热电织物的可穿戴系统, 将光转换为热电压, 用于实时监测白天的太阳通量[图 4 (a)]。该装置的一端覆盖有一层 PEO 纳米纤维薄膜, 通过直接静电纺丝具有辐射冷却效果[附录 A 中的图 S9 (a)], 而原始器件由于 CNT 的存在而表现出优异的光热效应[附录 A 中的图 S9 (b)]。对 p 型和 n 型热电织物的 PEO 纳米纤维薄膜的太阳能吸收能力进行测试和计算。如图 4 (b) 所示, 两种热电织物的平均吸收率均高于 90%, 表明只有 10% 的光从织物反射或透射。这种出色的太阳能收集能力可归因于 CNT 卓越的热转换效率[56]。相比之下, PEO 纳米纤维膜的平均吸收率小于 20%。据报道, PEO 纳米纤维薄膜可实现选择性中红外辐射发射和有效的太阳光反射; 因此, 这些薄膜具有优异的全天辐射冷却性能[57]。PEO 纳米纤维薄膜的 SEM 图像展示了纤维的微观形态[附录 A 中的图 S9 (c)]。为了可视化装置在光照下两侧的温度变化以及产生的输出热电压, 装置在一次太阳照射下随时间变化的温度响应曲线如附录 A 中的图 S10 所示。热电织物的温差明显高于 PEO 纳米纤维膜, 两者在 150 s 后达到稳定值, 产生约 30 K 的恒定温差(附录 A 中的图 S11)。

该装置可产生约 9.5 mV 的输出热电压[附录 A 中的图 S12 (a)], 该装置在一次太阳照射下的红外图像如附录 A 中的图 S12 (b) 所示。这表明太阳通量与装置产生的热电压之间的直接换向关系。为了验证该装置的优越性, 将没有 PEO 纳米纤维膜的装置与有 PEO 纳米纤维膜的装置放在一处阳光下进行比较。从附录 A 中的图 S13 可以看出, 我们装置的输出热电压远高于两个对比样品。这证明我们的装置可以在阳光照射下建立稳定且较大的面内温差。此外, 还演示了该装置对太阳通量的循环重复性, 如附录 A 中的图 S14 所示, 并且在移动 APP 中显示了集成无线传感系统的测试结果(附录 A 中的图 S15)。

此外, $0.1\sim 1\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的太阳通量对应于装置产生的热电压, 如图 4 (c) 所示, 表明了该装置在太阳通量监测方面的应用前景。该装置被放置在室外并暴露在直射阳光下, 以评估其在太阳通量监测中的实际意义。图 4 (d) 和 (e) 显示了白天不同时间点产生的实时太阳通量和相应的开路电压。有趣的是, 这个结果对应于太阳光的每日变化; 例如, 中午 12:00 至 1:00 期间光线最强。将具有集成无线电路的器件直接佩戴在手臂上, 在室外环境中实时监测太阳通量[图 4 (f)]。当用户站在阳光下时, 手机 APP 显示约 0.8 mV 的热电压, 对应于约 $0.8\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的太阳通量[图 4 (g)]。上述结果表明, 无线太阳通量监测系

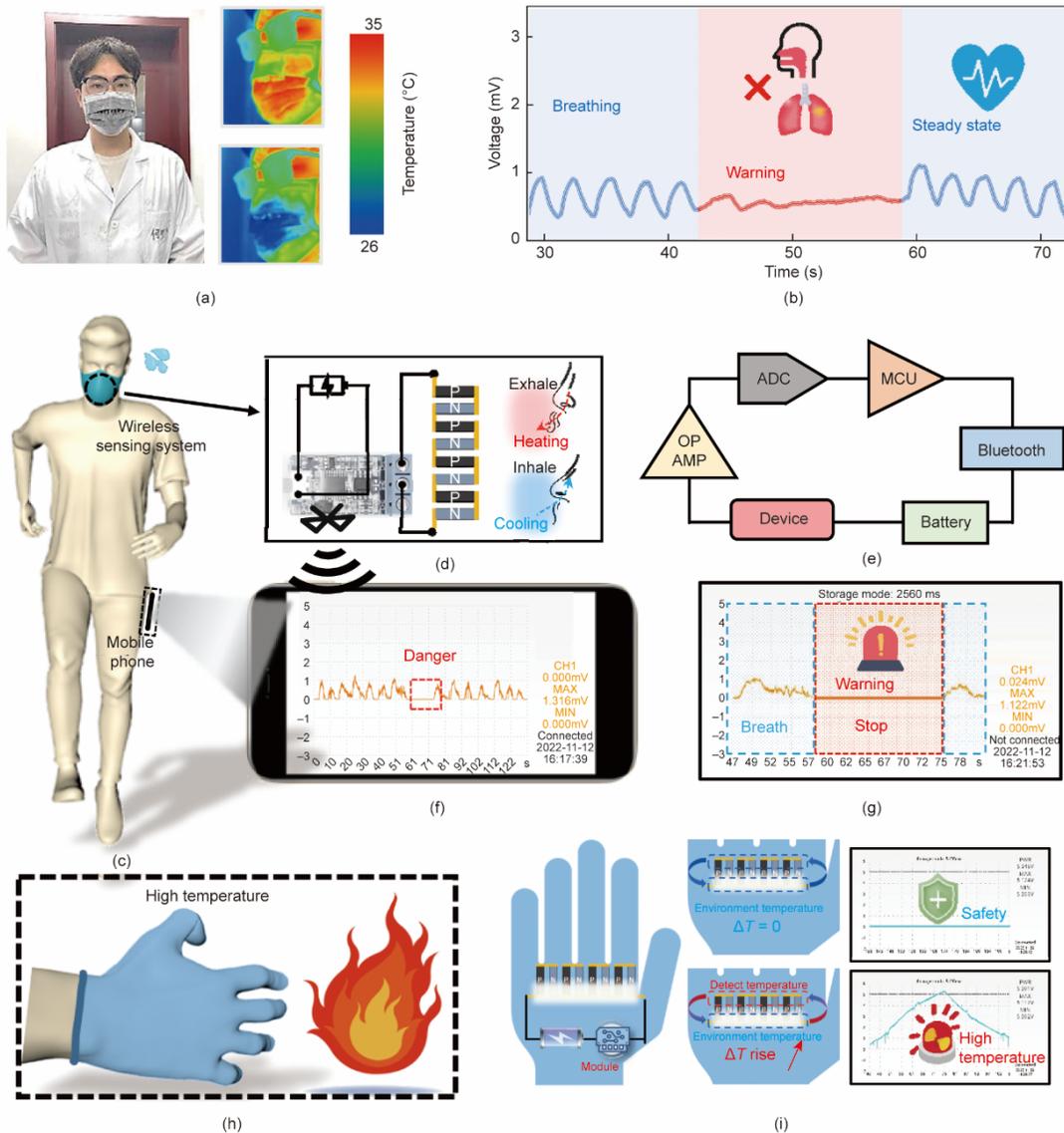


图3. (a) 智能口罩实物图及佩戴口罩时呼气、吸气的红外图像。该器件集成在日常口罩中，一端直接暴露在空气中，一端靠近鼻腔。(b) 智能口罩通过呼气和吸气时热电压的变化来检测呼吸。(c) 用于呼吸监测的智能口罩示意图。(d) 无线传感系统工作原理示意图。(e) 无线传感系统电路原理示意图。(f) 通过无线传感系统实时监测人体呼吸数据，并在手机APP上显示曲线。(g) APP显示呼吸时曲线有规律，停止呼吸时曲线消失变为直线。(h) 具有高温预警功能的智能手套示意图。(i) 具有温度检测功能的智能手套示意图和操作原理图。实时监测数据显示在手机APP上。ADC：模数转换器；MCU：微控制器单元；OP AMP：运算放大器。

统对于白天太阳通量监测和太阳能驱动热能收集具有实际意义，有望用于极端天气的预警和实时报告。

3.4. 基于应变各向异性热电针织物的户外无线人体运动监测系统

凭借热电织物优异的拉伸性以及基于光热效应和辐射冷却的供能设计，器件有望用于室外太阳照射下人体运动的自供电监测。之前报道的基于自供电热电材料的应变传感器的传感机制是拉伸过程中内部电路变化引起的输出电压的变化[41,58]。然而，在室外条件下，设备的刺激源不仅来自人体运动引起的热电压降低，还要考虑阳光引起的不规则温差，两种信号相互干扰，难以准确检测人体

运动。

为了解决这个问题，我们选择具有独特结构的针织物，该结构在沿不同方向拉伸时表现出电阻变化的各向异性[图5(a)]。首先，分析了热电织物沿不同方向拉伸时电阻的变化。值得注意的是，下面提到的自供电应变传感器均采用p型织物制成。如图5(b)所示，当织物沿Y方向拉伸时，阻力表现出负响应，而沿X方向的阻力变化并不明显。设计一个简单的应变-阻力模型来了解织物拉伸过程中结构变形和相对阻力变化之间的关系。附录A中的图S16显示，织物模型在沿X或Y方向拉伸时会经历两个阶段的变化，首先是在微观上表现为纱线结构的收缩，然

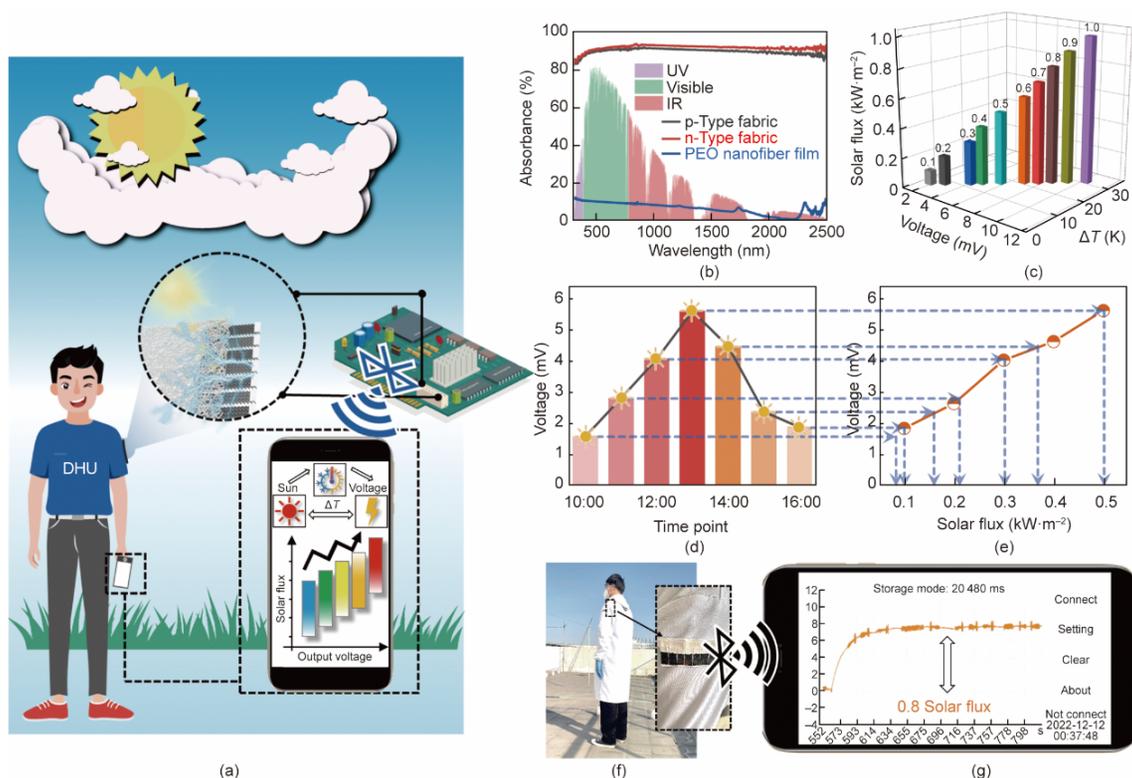


图4. (a) 基于热电织物的白天太阳通量监测系统示意图及工作原理图；(b) p型热电织物、n型热电织物和PEO纳米纤维膜在300~2500 nm波长范围内的吸收光谱；(c) 不同太阳通量下装置产生的温差和电压；(d)、(e) 白天室外环境中装置的实时电压及对应的太阳通量；(f) 用于太阳通量监测的装置实物图；(g) 通过无线传感系统监测太阳通量的实时监测数据，并在手机APP上显示曲线。

后是在宏观上表现为相邻线圈的接触。当沿 Y 方向拉伸时，相邻接触点增多，导致显著的负电阻响应。然而，当沿 X 方向拉伸时，即使应变达到50%，电阻仍保持相对稳定。更直观的应变不敏感特性如图5(c)中的应变系数(GF)所示。附录A中的图S17显示了织物沿 X 和 Y 方向拉伸前后的SEM图像，以进行补充说明。此外，还测试了100个应变循环周期后的电阻变化，以确定织物的耐用性(附录A中的图S18)。

因此，选择织物的 X 方向作为拉伸方向，并在织物的一端静电纺PEO纳米纤维薄膜，制作出一种可以安装在手腕上进行人体运动检测的应变传感器(附录A中的图S19)。与织物的应变不敏感特性相对应，传感器的电阻在弯曲时保持稳定。该装置通过安装在手腕上并随后在室外阳光环境中弯曲手腕进行测试。在初始状态下，装置产生约0.4 mV的热电压(附录A中的图S20)，与装置的塞贝克系数相对应，并且在弯曲时热电压下降(附录A中的图S21)。之前得出的结论是，装置的内部电路不受应变变形的影响；因此，刺激的来源是装置两端温差的减小，而这种温差的减小是由于弯曲导致的光照不足造成的[图5(d)]。此外，传感器被集成到无线传输系统中，用

于监测运动员在室外环境中的训练指标，如记录篮球运动员的运球次数。APP中显示的数据和图表与之前的测试结果一致[图5(e)]。此外，还对器件在阳光下弯曲前后的传热机理和热电压弥散进行了模拟分析，以验证结论[图5(f)和(g)]。仿真结果表明，弯曲后热端温度明显低于弯曲前的温度，并导致热电压下降，这与我们的测试结果一致，体现了我们结构设计的先进性。

4. 结论

总之，本文提出了一种基于热电织物的原创多功能可穿戴无线传感系统。热电织物在100 Pa下表现出超过 $600 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的良好透气性、超过120%的应变以及0.27 K的精确温度识别。通过将无线蓝牙模块与基于织物的热电器件集成，成功使用手机APP监测人体呼吸。此外，通过构建结合光热转换和被动辐射的太阳能驱动面内热电器件，将无线传感系统扩展到室外阳光强度检测、极端天气预测和室外阳光条件下实时运动监测，来提高运动成绩。本文报道的传感平台为多功能可穿戴电子产品的开发提供了一种新颖的思路。

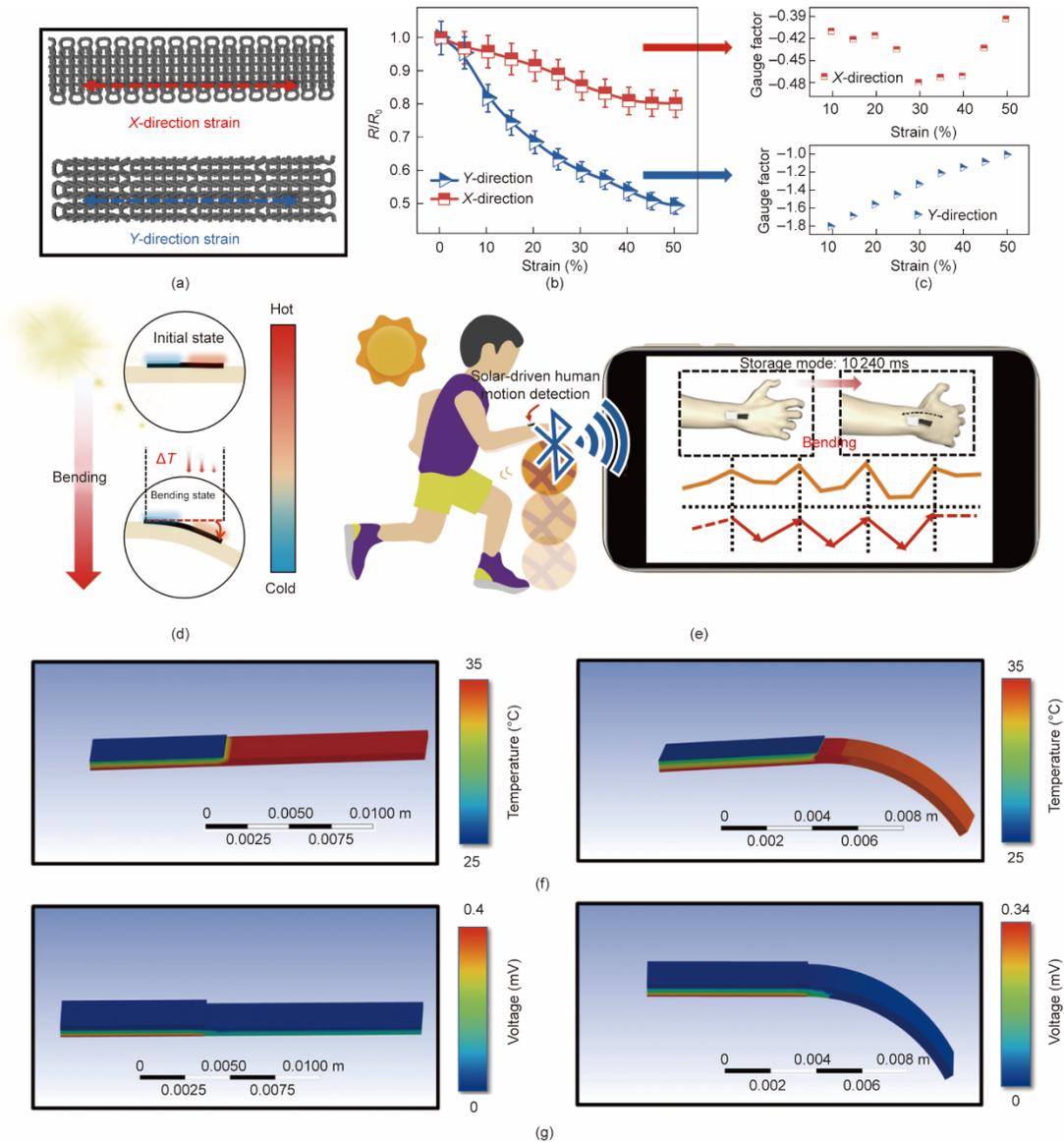


图5. (a) 热电织物在不同方向拉伸的示意图。(b) 热电织物在不同方向上的电阻响应。织物在 X 方向拉伸以表现出更好的电稳定性。(c) 不同应变下热电织物在不同方向上的应变系数。(d) 手腕在阳光下弯曲时设备各端 ΔT 变化的示意图。(e) 通过无线传感系统实时监测手腕弯曲的数据,并在手机APP上显示曲线。(f) 设备在阳光下弯曲前后传热的仿真分析。(g) 设备在阳光下弯曲前后热电压分布的仿真分析。

致谢

本研究得到国家自然科学基金(51973027和52003044)、中央高校基本科研业务费(2232020A-08)、上海市科学技术委员会国际合作基金(21130750100)和山东省重大科技创新项目(2021CXGC011004)的部分资助。感谢“长江学者计划”、上海市教育委员会创新项目(2019-01-07-00-03-E00023)对覃小红教授的资助;化纤与高分子材料改性国家重点实验室(KF2216)和东华大学杰出青年教师项目对王黎明教授的资助;中央高校基本科研业务费和东华大学研究生创新基金(CUSF-DH-D-2022040)对何昕阳的资助。

Compliance with ethics guidelines

Xinyang He, Jiabin Cai, Mingyuan Liu, Xuepeng Ni, Wendi Liu, Hanyu Guo, Jianyong Yu, Liming Wang, and Xiaohong Qin declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.05.026>.

References

- [1] DUBAL D P, CHODANKAR N R, KIM D-H, et al. Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 2065–129.
- [2] GAO W, EMAMINEJAD S, NYEIN H Y Y, et al. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis [J]. *Nature*, 2016, 529(7587): 509–14.
- [3] LEE J, KWON H, SEO J, et al. Conductive fiber-based ultrasensitive textile pressure sensor for wearable electronics [J]. *Advanced materials*, 2015, 27(15): 2433–9.
- [4] OH J Y, RONDEAU-GAGNÉ S, Y-CCHI, et al. Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors [J]. *Nature*, 2016, 539(7629): 411–5.
- [5] GÜDER F, AINLA A, REDSTON J, et al. Paper-based electrical respiration sensor [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(19): 5727–32.
- [6] HUA Q, SUN J, LIU H, et al. Skin-inspired highly stretchable and conformable matrix networks for multifunctional sensing [J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 244.
- [7] CHENG Y, WANG R, SUN J, et al. A stretchable and highly sensitive graphene-based fiber for sensing tensile strain, bending, and torsion [J]. *Advanced materials*, 2015, 27(45): 7365–71.
- [8] SHAO W, ZHANG L, JIANG Z, et al. Bioinspired conductive structural color hydrogels as a robotic knuckle rehabilitation electrical skin [J]. *Nanoscale Horizons*, 2022, 7(11): 1411–7.
- [9] YUN S, QIN Y, UHL A R, et al. New-generation integrated devices based on dye-sensitized and perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(3): 476–526.
- [10] CHEN C, JIANG M, LUO X, et al. Ni-Co-P hollow nanobricks enabled humidity sensor for respiratory analysis and human-machine interfacing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 370: 132441.
- [11] GUAN H, YANG R, LI W, et al. Self-powered multifunctional flexible sensor for wearable biomonitoring [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 377: 132996.
- [12] PAN H, CHEN G, CHEN Y, et al. Biodegradable cotton fiber-based piezoresistive textiles for wearable biomonitoring [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 222: 114999.
- [13] SU Y, CHEN S, LIU B, et al. Maxwell displacement current induced wireless self-powered gas sensor array [J]. *Materials Today Physics*, 2023, 30: 100951.
- [14] SU Y, LI W, CHENG X, et al. High-performance piezoelectric composites via β phase programming [J]. *Nature communications*, 2022, 13(1): 4867.
- [15] SU Y, LIU Y, LI W, et al. Sensing-transducing coupled piezoelectric textiles for self-powered humidity detection and wearable biomonitoring [J]. *Materials horizons*, 2023, 10(3): 842–51.
- [16] XUE H, YANG Q, WANG D, et al. A wearable pyroelectric nanogenerator and self-powered breathing sensor [J]. *Nano Energy*, 2017, 38: 147–54.
- [17] CAO M, WANG X, CAO W, et al. Thermally driven transport and relaxation switching self-powered electromagnetic energy conversion [J]. *Small*, 2018, 14(29): 1800987.
- [18] PANWAR N L, KAUSHIK S C, KOTHARI S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review [J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2011, 15(3): 1513–24.
- [19] SHI X-L, ZOU J, CHEN Z-G. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices [J]. *Chemical reviews*, 2020, 120(15): 7399–515.
- [20] WANG L, ZHANG Z, LIU Y, et al. Exceptional thermoelectric properties of flexible organic-inorganic hybrids with monodispersed and periodic nanophase [J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 3817.
- [21] ZHENG Z-H, SHI X-L, AO D-W, et al. Harvesting waste heat with flexible Bi₂Te₃ thermoelectric thin film [J]. *Nature Sustainability*, 2023, 6(2): 180–91.
- [22] ZHAO L-D, DRAVID V P, KANATZIDIS M G. The panoramic approach to high performance thermoelectrics [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 251–68.
- [23] WANG L, ZHANG Z, GENG L, et al. Solution-printable fullerene/TiS₂ organic/inorganic hybrids for high-performance flexible n-type thermoelectrics [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1307–17.
- [24] ZHAO L-D, TAN G, HAO S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe [J]. *Science*, 2016, 351(6269): 141–4.
- [25] HE X, GU J, HAO Y, et al. Continuous manufacture of stretchable and integratable thermoelectric nanofiber yarn for human body energy harvesting and self-powered motion detection [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137937.
- [26] SUAREZ F, NOZARIASBMARZ A, VASHAE D, et al. Designing thermoelectric generators for self-powered wearable electronics [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 2099–113.
- [27] ZHANG F, ZANG Y, HUANG D, et al. Flexible and self-powered temperature-pressure dual-parameter sensors using microstructure-frame-supported organic thermoelectric materials [J]. *Nature communications*, 2015, 6(1): 8356.
- [28] HE X, SHI J, HAO Y, et al. Highly stretchable, durable, and breathable thermoelectric fabrics for human body energy harvesting and sensing [J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(4): 621–32.
- [29] WAN K, LIU Y, SANTAGIULIANA G, et al. Self-powered ultrasensitive and highly stretchable temperature – strain sensing composite yarns [J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(9): 2513–9.
- [30] KIM C S, YANG H M, LEE J, et al. Self-powered wearable electrocardiography using a wearable thermoelectric power generator [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(3): 501–7.
- [31] KIM S J, WE J H, CHO B J. A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(6): 1959–65.
- [32] LIU Z, LI Z, YI Y, et al. Flexible strain sensing percolation networks towards complicated wearable microclimate and multi-direction mechanical inputs [J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107444.
- [33] JAYATHILAKA W A D M, QI K, QIN Y, et al. Significance of nanomaterials in wearables: a review on wearable actuators and sensors [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(7): 1805921.
- [34] HYDER F, SUDHAKAR K, MAMAT R. Solar PV tree design: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 1079–96.
- [35] LAMA J, YAU A, CHEN G, et al. Textile triboelectric nanogenerators for self-powered biomonitoring [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35): 19149–78.
- [36] KIM J, BYUN S, LEE S, et al. Cost-effective and strongly integrated fabric-based wearable piezoelectric energy harvester [J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 104992.
- [37] ZHAO Y, CHENG H, LI Y, et al. Quasi-solid conductive gels with high thermoelectric properties and high mechanical stretchability consisting of a low cost and green deep eutectic solvent [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(8): 4222–9.
- [38] FANG Y, CHENG H, HE H, et al. Stretchable and transparent ionogels with high thermoelectric properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(51): 2004699.
- [39] HE X, HAO Y, HE M, et al. Stretchable thermoelectric-based self-powered dual-parameter sensors with decoupled temperature and strain sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(50): 60498–507.
- [40] ZHANG D, ZHANG K, WANG Y, et al. Thermoelectric effect induced electricity in stretchable graphene-polymer nanocomposites for ultrasensitive self-powered strain sensor system [J]. *Nano energy*, 2019, 56: 25–32.
- [41] TARONI P J, SANTAGIULIANA G, WAN K, et al. Toward stretchable self-powered sensors based on the thermoelectric response of PEDOT: PSS/polyurethane blends [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(15): 1704285.
- [42] LIM H R, KIM H S, QAZI R, et al. Advanced soft materials, sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(15): 1901924.
- [43] RAY T R, CHOI J, BANDODKAR A J, et al. Bio-integrated wearable systems: a comprehensive review [J]. *Chemical reviews*, 2019, 119(8): 5461–533.
- [44] LIU Y, PHARR M, SALVATORE G A. Lab-on-skin: a review of flexible and stretchable electronics for wearable health monitoring [J]. *ACS nano*, 2017, 11(10): 9614–35.
- [45] YU C, MURALI A, CHOI K, et al. Air-stable fabric thermoelectric modules made of N- and P-type carbon nanotubes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9481–6.
- [46] NONOGUCHI Y, NAKANO M, MURAYAMA T, et al. Simple salt-coordinated n-type nanocarbon materials stable in air [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(18): 3021–8.
- [47] COLLINS P G, BRADLEY K, ISHIGAMI M, et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes [J]. *science*, 2000, 287(5459): 1801–4.
- [48] WU G, ZHANG Z-G, LI Y, et al. Exploring high-performance n-type thermoelectric composites using amino-substituted rylene dimides and carbon nanotubes [J]. *ACS nano*, 2017, 11(6): 5746–52.
- [49] SUN T, ZHOU B, ZHENG Q, et al. Stretchable fabric generates electric power from woven thermoelectric fibers [J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 572.
- [50] KIM J-Y, LEE W, KANG Y H, et al. Wet-spinning and post-treatment of CNT/

- PEDOT: PSS composites for use in organic fiber-based thermoelectric generators [J]. *Carbon*, 2018, 133: 293–9.
- [51] KIM D, KIM Y, CHOI K, et al. Improved thermoelectric behavior of nanotube-filled polymer composites with poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) poly (styrenesulfonate) [J]. *ACS nano*, 2010, 4(1): 513–23.
- [52] ONOFREI E, ROCHA A M, CATARINO A. The influence of knitted fabrics' structure on the thermal and moisture management properties [J]. *Journal of engineered Fibers and Fabrics*, 2011, 6(4): 155892501100600403.
- [53] PARK J, KIM M, LEE Y, et al. Fingertip skin-inspired microstructured ferroelectric skins discriminate static/dynamic pressure and temperature stimuli [J]. *Science advances*, 2015, 1(9): e1500661.
- [54] LEE Y-H, KIM J-S, NOH J, et al. Wearable textile battery rechargeable by solar energy [J]. *Nano letters*, 2013, 13(11): 5753–61.
- [55] BONACCORSO F, COLOMBO L, YU G, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage [J]. *Science*, 2015, 347(6217): 1246501.
- [56] SONG J, WANG F, YANG X, et al. Gold nanoparticle coated carbon nanotube ring with enhanced raman scattering and photothermal conversion property for theranostic applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(22): 7005–15.
- [57] LI D, LIU X, LI W, et al. Scalable and hierarchically designed polymer film as a selective thermal emitter for high-performance all-day radiative cooling [J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(2): 153–8.
- [58] HE Y, LIN X, FENG Y, et al. Carbon Nanotube Ink Dispersed by Chitin Nanocrystals for Thermoelectric Converter for Self-Powering Multifunctional Wearable Electronics [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(33): 2204675.