



聚苯胺/MXene@聚丙烯复合非织造柔性 pH 值传感器的制备及其传感性能

朱祥祥,孙 辉,于 斌

(1. 浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院),杭州 310018;

2. 浙江省现代纺织技术创新中心,浙江绍兴 312000)

摘 要: 为制备基于聚丙烯纺黏非织造材料(Polypropylene spunbonded nonwoven fabric, PP SF)的双电极柔性 pH 值传感器,在 PP SF 表面涂覆油性聚氨酯(Oil-based polyurethane, OPU),制备得到 OPU/PP SF,采用丝网印刷技术将作为参比电极的银/氯化银(Ag/AgCl)浆料和导电碳浆料分别移印至 OPU/PP SF 表面;利用化学氧化聚合方法制备了酸掺杂聚苯胺(Polyaniline, PANI),将其与经超疏水改性的 F-Ti₃C₂T_x MXene 结合,再涂覆在 C 层表面,形成 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器。结果表明:PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器表面呈现珊瑚状结构,在 pH 值为 2~10 时,PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器表现出良好的力学性能,其拉伸强度和断裂伸长率均比 PP SF 有所提高,灵敏度(-37.07 mV/pH)高,线性度($R^2=0.98$)好,具有低电位变化率(0.092 mV/h)和良好的重现性(灵敏度标准偏差为 0.36%)。该研究可为基于聚丙烯纺黏非织造材料基材的柔性 pH 值传感器的研究提供参考。

关键词: 聚丙烯纺黏非织造材料;柔性 pH 值传感器;聚苯胺;MXene;银/氯化银;丝网印刷

中图分类号: TP212;TS176

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024)04-0419-08

引文格式: 朱祥祥,孙辉,于斌. 聚苯胺/MXene@聚丙烯复合非织造柔性 pH 值传感器的制备及其传感性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(4):419-426.

Reference Format: ZHU Xiangxiang, SUN Hui, YU Bin. Preparation and sensing performance of a PANI/MXene@PP complex nonwoven flexible pH sensor[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2024,51(4):419-426.

Preparation and sensing performance of a PANI/MXene@PP complex nonwoven flexible pH sensor

ZHU Xiangxiang, SUN Hui, YU Bin

(1. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China)

Abstract: To prepare a dual-electrode flexible pH sensor based on polypropylene spunbonded nonwoven fabric (PP SF), an oil-based polyurethane (OPU) coating was initially applied to the surface of PP SF, and the OPU/PP SF was fabricated. Subsequently, screen printing technology was employed to transfer the reference electrode of silver/silver chloride paste (Ag/AgCl), and conductive carbon paste (C), respectively onto the OPU/PP SF surface. Next, acid-doped polyaniline (PANI) prepared via chemical oxidative polymerization and the superhydrophobically modified F-Ti₃C₂T_x MXene were coated on the carbon layer to form the PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF flexible pH sensor. The results indicate that the surface of the obtained PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF flexible pH sensor exhibits a coral-like

收稿日期:2023-12-11 网络出版日期:2024-03-13

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LTGS23E030005);浙江省“高层次特殊人才支持计划”科技创新领军人才项目(2021R52031)

作者简介:朱祥祥(1999—),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要从事柔性 pH 传感器制备方面的研究。

通信作者:孙 辉,E-mail:wlzxjywl@126.com

structure. Within the pH range of 2 to 10, the PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF flexible pH sensor demonstrates excellent mechanical properties (with higher tensile strength and elongation at break than those of PP SF), high sensitivity (-37.07 mV/pH), and good linearity ($R^2=0.98$). Furthermore, this flexible pH sensor has low potential change rate (0.092 mV/h) and excellent reproducibility (with a sensitivity standard deviation of 0.36%). This study might serve as reference for the research of flexible pH sensors based on PP SF substrate.

Key words: polypropylene spunbonded nonwoven fabric (PP SF); flexible pH sensor; polyaniline; MXene; silver/silver chloride; screen printing

0 引言

pH 值是环境、临床、工业和食品等领域的重要监测指标。传统带有玻璃电极的 pH 值计提供可靠的检测,但在实际应用中存在脆弱性、不灵活、小型化困难等缺点,不利于 pH 值计在弯曲表面的测试。因此,柔性 pH 值传感器的制造和应用已经引起了研究人员的关注。

通常情况下,电位型柔性 pH 值传感器主要由工作电极、参比电极、基底等与导电互连 4 部分组成,其中基底是提供强度、柔韧性和保护传感材料和信号的重要部分^[1]。当前,聚合物薄膜材料被视为柔性 pH 值传感器基底的最佳选择之一,如聚酰亚胺(Polyimide, PI)^[2]、聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)^[3]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene glycol terephthalate, PET)^[4-7]、Ecoflex^[8]和聚萘二甲酸乙二醇酯(Polyethylene naphthalate two formic acid glycol ester, PEN)^[9-10]。一般薄膜材料的制备,需经过挤出铸片、厚片的纵向拉伸、横向拉伸与牵引收卷等加工工艺^[11],存在着制备工艺复杂、成本高等缺点,因此,有研究人员选择织物作为柔性 pH 值传感器的基底材料^[12-13]。相比于传统机织物和针织物,纺黏非织造材料通过将高分子液体喷射后直接排列成网并固化等步骤即可完成制备,制备薄膜材料过程具有工艺简单、产量大、成本低、透气性好、亲肤等优势。然而,目前关于将非织造材料作为柔性 pH 值传感器基底材料的报道却很少^[14]。聚丙烯纺黏非织造布(Polypropylene spunbonded nonwoven fabric, PP SF)具有化学稳定性强、力学性能良好等优良特性,已广泛应用于医疗产品、工业应用和农业等领域,可以作为柔性 pH 值传感器的基材。

电位型柔性 pH 值传感器的工作电极可以与待分析物相互作用,并将待分析物的 pH 值信号转换为可测量的电信号,是 pH 值传感器的重要组成部分。具有 pH 响应特性的导电聚合物可作为柔性 pH

值传感器的敏感材料,其中,聚苯胺(Polyaniline, PANI)是使用最多的 pH 值响应材料之一^[15-16],并且 PANI 易于合成,且其结构和性能可以通过调整合成条件和方法进行控制^[17-18]。由于 PANI 具有以上多种优势,其常被用于 pH 传感器的工作电极材料。MXene 材料能够提高传感器的导电性^[19],可与 PANI 混合作为工作电极^[20]。而作为 pH 值传感器重要组成部分的参比电极,其可以为精确的 pH 值测量提供稳定的参考电位,而 Ag/AgCl 由于其电位稳定性和环境友好性,常被用作参比电极。

本文开发了一种以 PP SF 作为基底材料的柔性 pH 值传感器,将油性聚氨酯(Oil-based polyurethane, OPU)涂覆于 PP SF 表面得到 OPU/PP SF;然后将制备的酸掺杂聚苯胺与 F-Ti₃C₂T_x MXene 混合涂覆在 OPU/PP SF 的表面,得到 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器,使其实现迅速、灵敏、稳定和可靠的 pH 值传感特性,并对柔性 pH 值传感器的形貌和结构进行表征分析,对其力学性能和传感性能进行研究。本文的研究可为非织造材料基材的柔性 pH 值传感器的制备提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

材料:聚丙烯纺黏非织造布(PP SF)(平方米质量 71 g/m^2)购自浙江诚品无纺科技有限公司;1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三氯硅烷(FDTS)、过硫酸铵(APS)、苯胺、盐酸、邻苯二甲酸氢钾、磷酸二氢钾、五水硼砂、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和乙醇均购自上海麦克林生化科技有限公司;三(羟甲基)氨基甲烷、氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和甲醇购自上海阿拉丁生物科技股份有限公司;去离子水(DI)购自米克化工, Ti₃C₂T_x Mxene 购自佛山市新烯科技有限公司;丝网印刷版购自大白菜丝印器材总店;油性聚氨酯购自山东浩

博防水有限公司;银/氯化银(Ag/AgCl)浆购自上海聚隆电子科技有限公司;碳浆购自德力欧网印商城;Eco-flex 购自美国 Smooth-On 公司。

仪器:扫描电子显微镜(Ultra55,德国蔡司公司);傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet5770,美国 Nicolet 公司);电化学工作站(CHI660e,上海辰华);pH 值计(PHS-3C,上海仪电科学仪器股份有限公司);万能拉伸试验机(3369S3163,英斯特朗);冷冻干燥机(博医康(北京)仪器有限公司)。

1.2 F-Ti₃C₂T_x MXene 的制备

首先,为了制备疏水官能化的 Ti₃C₂T_x MXene,通过超声处理将 100.00 mg Ti₃C₂T_x MXene 粉末分散在 20.00 mL DI 中,处理时间为 1 h;接着,将 58.90 mg FDTs 在 50.00 mL 乙醇和 50.00 mL DI 混和物中水解 20 min;然后,将水解产物加入到 5.00 g/L 的 Ti₃C₂T_x MXene 溶液中,在室温条件下混合 4 h 后过滤,并用 DI 和无水乙醇溶液洗涤产物 3 次,以除去未结合的 FDTs。最后,将收集的 Ti₃C₂T_x MXene 冷冻干燥 24 h 并标记为 Ti₃C₂T_x MXene。

1.3 酸掺杂聚苯胺的制备

首先,取 50.00 mL 浓度为 2 mol/L 的盐酸于三颈烧瓶中,再取 4.70 mL 苯胺溶解于其中,并放置在冰浴环境中(0 ℃);接着,另取 11.40 g 过硫酸

铵溶解于蒸馏水中,通过恒压漏斗缓慢加入上述三颈烧瓶中,与盐酸和苯胺反应,滴加完成后继续反应 1 h;最后,抽滤得到墨绿色粉末,取出后放入烘箱烘干得到酸掺杂 PANI 粉末。

1.4 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器的制备

柔性 pH 值传感器的制备流程如图 1 所示,具体过程如下:首先,将 PP SF 剪成大小为 10 mm × 18 mm 的矩形,将 OPU 涂覆在其表面,在 60 ℃ 下干燥 4 h,得到 OPU/PP SF;接着,利用丝网印刷法将 Ag/AgCl 电极印刷到 OPU/PP SF 表面,并在 60 ℃ 下干燥 20 min,得到 Ag/AgCl@OPU/PP SF;其次,将直径为 3.50 mm 的导电碳油墨作为碳电极,通过丝网印刷法印刷到 Ag/AgCl 电极表面,并在 60 ℃ 下干燥 7 min,得到 C@OPU/PP SF;然后,将 50.00 mg NaCl、78.00 mg PVB 和 1.00 mL 甲醇混合,滴涂在 Ag/AgCl 电极表面,在 60 ℃ 下干燥 9 min,将 Eco-flex 涂覆在电极表面,在 60 ℃ 温度条件下干燥 9 min;并且,将 8.00 mg 的 F-Ti₃C₂T_x MXene 粉末和 2.00 mg 的酸掺杂 PANI 粉末均加入在 1.00 mL 的 NMP 溶液中超声分散 2 h;最后,将所得的 F-Ti₃C₂T_x/PANI/NMP 混合溶液涂覆在碳电极表面,并在室温下在真空下干燥,得到 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器。

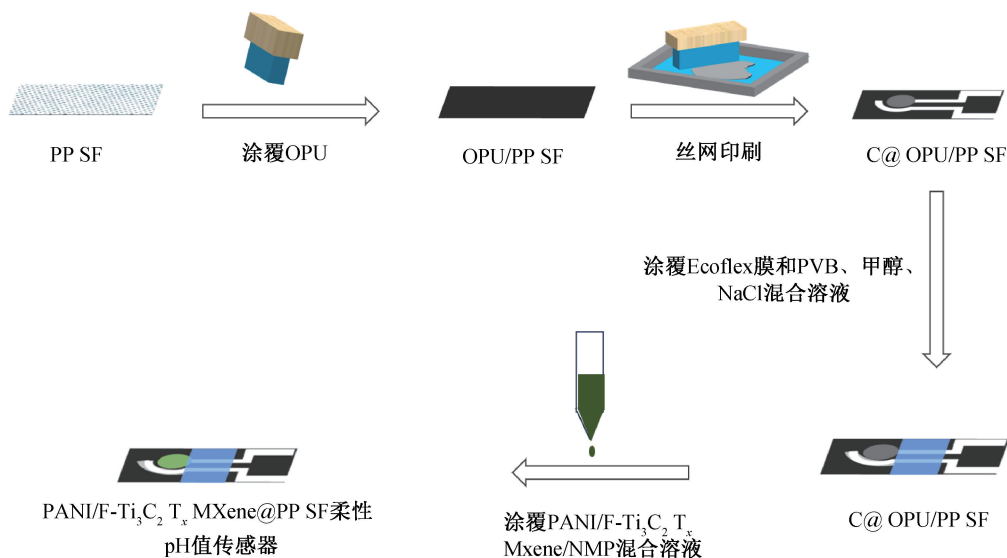


图 1 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器的制备流程图

1.5 测试及表征

1.5.1 扫描电子显微镜测试

在 3 kV 的加速电压下,使用扫描电子显微镜(SEM)分析样品的表面形貌。在扫描电子 SEM 分

析之前,每个样品都镀金 100 s。

1.5.2 傅里叶红外光谱测试

通过红外光谱(FT-IR)表征了样品在 4000 ~ 500 cm⁻¹ 范围内的光谱特性,该测量在衰减全反射(ATR)模式下进行,每个样品进行 64 次扫描。

1.5.3 拉伸性能测试

采用万能拉伸试验机测试样品的拉伸强力和断裂伸长率。根据《非织造布断裂强力及断裂伸长的测定》(FZ/T 60005—1991),将非织造布裁剪成宽度 (20.00 ± 0.50) mm,长度满足夹持距离 50.00 mm,拉伸速度 (100.00 ± 10.00) mm/min,PP SF 和柔性 pH 值传感器横向和纵向各测量 5 次。

1.5.4 传感性能测试

采用电化学分析仪测试 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器传感性能,将测试中的开路电位(Open circuit potential, OCP)作为主要的性能指标。在测量过程中,通过混合 5.00 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾、5.00 mmol/L 磷酸二氢钾、5.00 mmol/L 三(羟甲基)氨基甲烷、2.50 mmol/L 五水硼砂和 100.00 mmol/L 氯化钠制备缓冲溶液,并按照如表 1 的比例加入 0.10 mmol/L HCl 和 0.10 mmol/L NaOH 调至 pH 值为 2~10 的缓冲液。pH 值由商用 pH 值计确认。

表 1 不同 pH 值缓冲液中 HCl 和 NaOH 的体积参数		
缓冲液 pH 值	(0.10 mol/L HCl)/mL	(0.10 mol/L NaOH)/mL
2.00	7.4	0
3.00	3.0	0
4.00	2.2	0
5.00	1.8	0
6.00	1.2	0
7.00	0.6	0
8.00	0	0.4
9.00	0	2.2
10.00	0	4.2

a)灵敏度测试。为了进行灵敏度评测,本文引入式(1)能斯特方程^[21]:

$$E = E^0 - \left(\frac{2.303RT}{F}\right) \text{pH} = E^0 - 59.16 \text{pH} \quad (1)$$

其中: E^0 是标准电极电位, V; R 是气体常数, 8.31 J/K/mol; T 是热力学温度, K; F 是法拉第常数, 9.64×10^4 C/mol。

在测试时,记录下不同 pH 值缓冲液下 pH 值传感器的 OCP 值,并绘制 OCP-pH 值图,线性拟合 OCP-pH 值的斜率作为其电位型 pH 值传感器的灵敏度。

b)稳定性测试。传感器置于缓冲溶液(pH 值 7.05)中测试 15 h,计算其在 5~12 h 内的电位变化率(mV/h),并以电位变化率作为表征 pH 值传感器稳定性的指标^[22]。

c)重现性能测试。在室温条件下,在 pH 值为 2~10 的缓冲液中将按照 1.4 部分方法制备的 5 个 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene 柔性 pH 值传感器进行传感性能测试,具体方法参考文献[23],柔性 pH 值传感器的灵敏度标准偏差(D_s)和相对标准偏差(D_{rs})作为传感器重现性能的衡量指标。

d)弯折性能测试。将 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene 柔性 pH 值传感器固定在直径为 8.00 mm 的硬塑料管上,进行传感性能测试,并与正常状态下的柔性传感器比较。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 2 为 PP SF、OPU/PP SF、Ag/AgCl@OPU/PP SF、C@OPU/PP SF 和 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器表面的 SEM 照片。PP SF 的纤维表面光滑,随机相交排列(见图 2(a));由于 PP SF 被 OPU 覆盖,与 PP SF 相比,OPU/PP SF 的表面变得平整(见图 2(b));经过 Ag/AgCl 丝网印刷后,在 OPU/PP SF 表面形成一层致密具有片状结构的 Ag/AgCl(见图 2(c));与 Ag/AgCl@OPU PP SF 相比,C@OPU/PP SF 的表面变得粗(见图 2(d));将 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene 涂覆到 C@OPU/PP SF 表面后,可以看出 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene 层产生珊瑚状的结构(见图 2(e))。由此可以推断出,PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器已经制备成功。

2.2 FT-IR 分析

图 3 为柔性 pH 值传感器的 FT-IR 谱图。图 3(a)显示:PP SF 的 FT-IR 图谱中,2948、2919、2865、2837、1456 cm⁻¹ 和 1375 cm⁻¹ 处的吸收峰是 C—C 和 C—H 基团的伸缩振动峰^[24]。与 PP SF 相比,OPU/PP SF 光谱显示出 C=O 伸缩振动峰(1726 cm⁻¹),聚酯 C—O 伸缩振动峰(1224 cm⁻¹),C—O—C 伸缩振动峰(1100 cm⁻¹)^[25-26]。Ag/AgCl@OPU/PP SF 和 C@OPU/PP SF 的光谱与 OPU/PP SF 相比没有出现新的峰。图 3(b)为 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器在 1600~600 cm⁻¹ 的 FT-IR 谱图,可知,PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器显示出较强的类醌单元的 C—N 伸缩振动峰(1093 cm⁻¹)和苯环的 C—N 伸缩振动峰(1295 cm⁻¹)^[21],说明 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene 已经成功存在于 C@OPU/PP SF 表面。

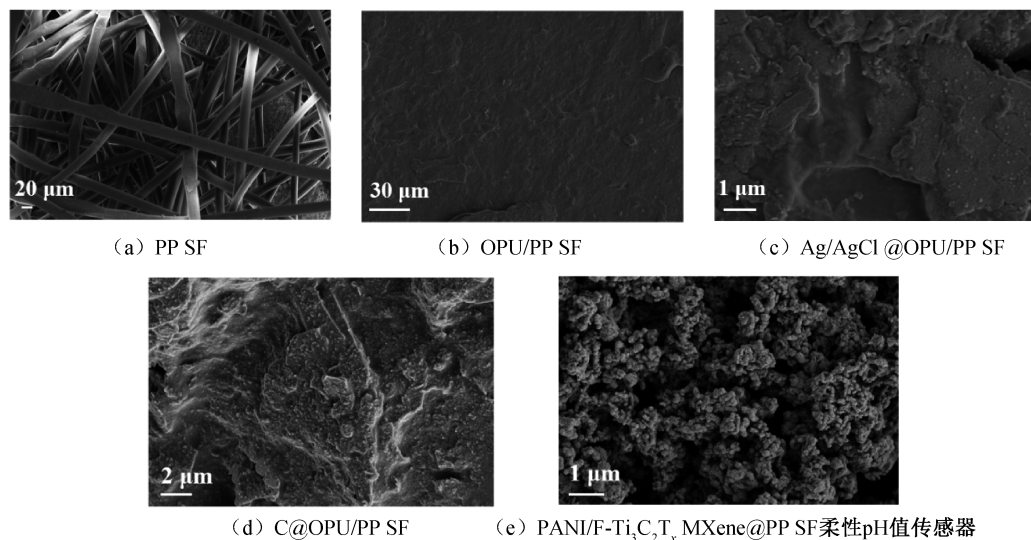
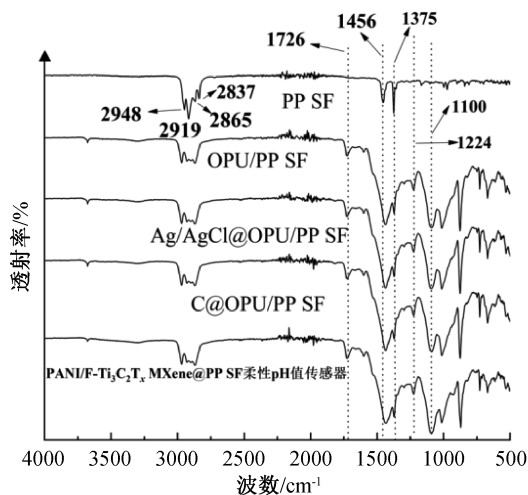
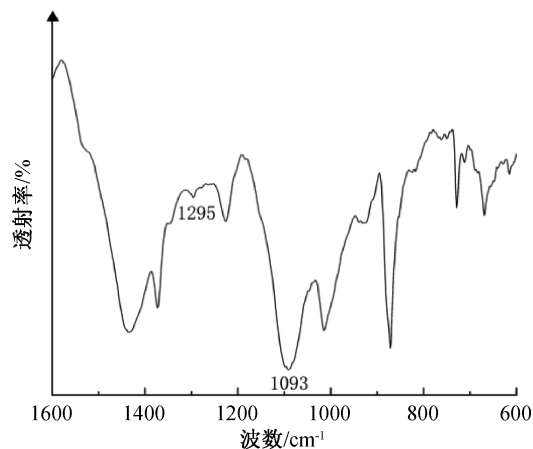


图 2 PP SF、OPU/PP SF、Ag/AgCl @OPU/PP SF、C@OPU/PP SF 和 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器表面的 SEM 图像



(a) 各样品, 波数4000~500 cm⁻¹



(b) PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF, 波数1600~600 cm⁻¹

图 3 柔性 pH 值传感器的 FT-IR 谱图

2.3 拉伸性能分析

图 4 是 PP SF 和 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器的横向和纵向的应力-应变曲线。从图 4 可以看出,PP SF 的横向、纵向断裂伸长率分别为 24.83%、32.25%,对应的抗拉强度分别为 0.83 MPa 和 1.65 MPa,PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器的横向断裂伸长率和纵向断裂伸长率分别增加至 51.50% 和 34.25%,与 PP SF 相比,分别提高了 104.41% 和 6.20%,PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器的横向和纵向拉伸强度与 PP SF 相比分别提高了 95.18% 和 90.91%。这主要是因为 PP SF 经 OPU 涂层后,OPU 渗透到 PP 纤维之间,对纤维网中的 PP 纤维起到黏合、固定作用,从而增强了纤维之间的相互作用力,导致整个纤维网力学性

能的提高^[27]。因此,PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器拉伸性能的增强有利于提高 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器使用寿命。

2.4 传感性能分析

2.4.1 灵敏度分析

图 5 是 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器的 OCP-时间曲线和 OCP-pH 值曲线的拟合标准校准线。在 2~10 的宽 pH 值检测范围内,所得拟合曲线具有良好的线性度($R^2=0.98$),并具有一 37.07 mV/pH 值的灵敏度。

2.4.2 稳定性分析

图 6 是 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器在 pH 值 7.05 缓冲溶液的情况下的电位。从 5 h 到 12 h 观察 PANI/F-Ti₃C₂T_x

MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器时,计算得到电位变化率为 0.092 mV/h,表明 PANI/F-Ti₃C₂T_x

MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器具有优异的长期电位稳定性。

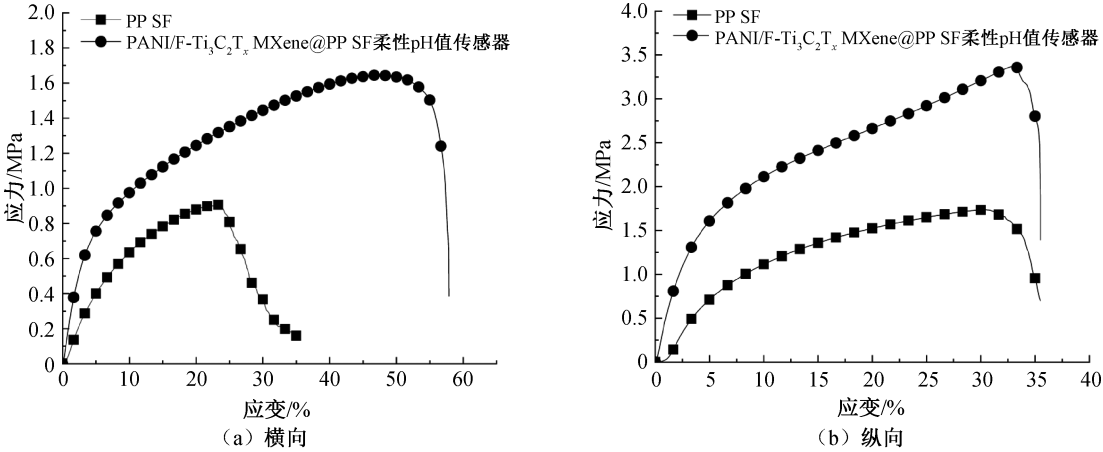


图 4 PP SF 和 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器的横向和纵向力学拉伸性能曲线

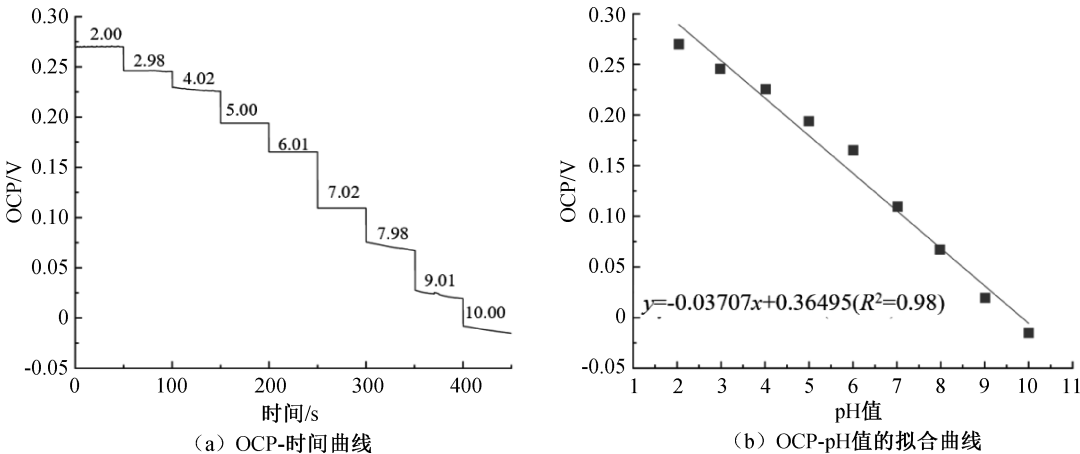


图 5 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器的 OCP-时间曲线和 OCP-pH 值的拟合曲线

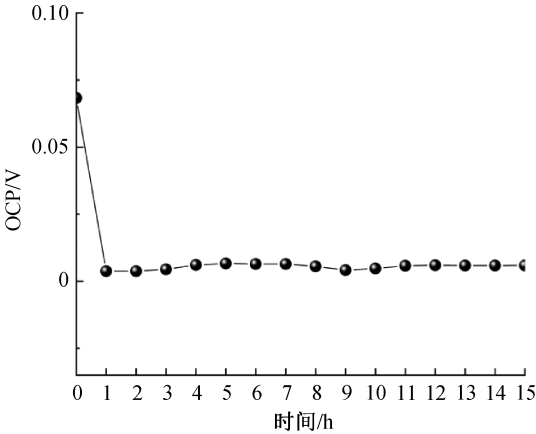


图 6 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器 OCP-时间曲线

2.4.3 重现性能分析

图 7 是 5 个 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene @PP SF 柔性 pH 值传感器置于 pH 值为 2~10 缓冲溶液中的 OCP-pH 值曲线。图 7 表明: 5 个 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene @PP SF 柔性 pH 值传感器的 D_s

为 0.36%, D_{rs} 为 8.74%, 表明 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene @PP SF 柔性 pH 值传感器在制备过程具有良好的可重现性。

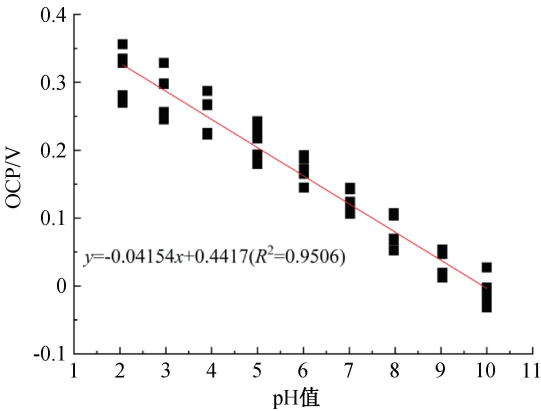


图 7 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene @PP SF 柔性 pH 值传感器在 pH 值为 2~10 缓冲溶液中 OCP-pH 值拟合曲线

2.4.4 弯折性能比较分析

图 8 是 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene 柔性 pH 值

传感器在正常和弯曲状态下的 OCP-时间曲线和拟合曲线。图 8 显示,弯曲状态下的 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene 柔性 pH 值传感器的灵敏度 (-36.03 mV/pH 值)和线性度 ($R^2=0.97$)与正常

状态下传感器的灵敏度和线性度接近,表明 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene 柔性 pH 值传感器的具有良好的弯折性能。

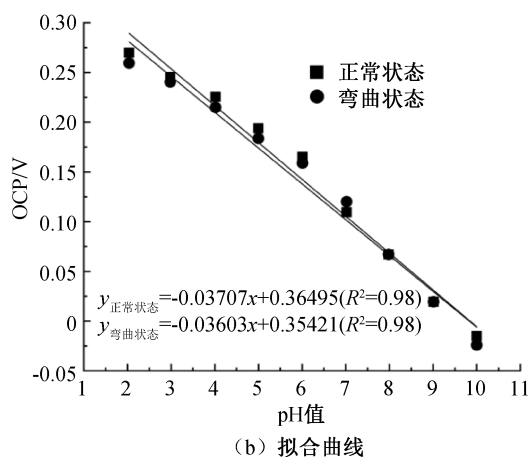
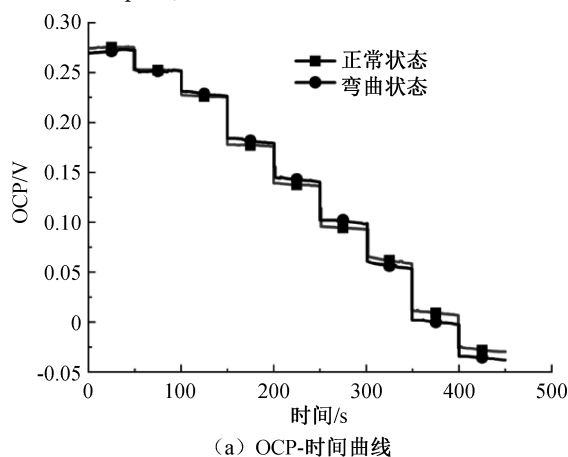


图 8 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene 柔性 pH 传感器在正常状态和弯曲状态下置于缓冲溶液中的 OCP-时间曲线和拟合曲线

3 结 论

本文将化学氧化聚合法制成的酸掺杂 PANI 与 F-Ti₃C₂T_x 混合后负载于 OPU 涂层的 PP SF 表面,制备成 PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器,探究此柔性 pH 值传感器的形貌、结构和传感性能,主要结论如下:

a) PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器的 pH 值响应范围为 2~10;

b) PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器在在横向和纵向都拥有良好的力学性能;

c) PANI/F-Ti₃C₂T_x MXene@PP SF 柔性 pH 值传感器拥有高灵敏度 (-37.07 mV/pH 值)、优异的稳定性 (0.092 mV/h)、出色的重现性能(灵敏度标准偏差 D_s 为 0.36%)、良好的抗弯折性能。

参考文献:

- [1] Manjakkal L, Dervin S, Dahiya R. Flexible potentiometric pH sensors for wearable systems[J]. RSC Advances, 2020, 10(15): 8594-8617.
- [2] Li Y Q, Mao Y L, Xiao C, et al. Flexible pH sensor based on a conductive PANI membrane for pH monitoring[J]. RSC Advances, 2019, 10(1): 21-28.
- [3] Oh S Y, Hong S Y, Jeong Y R, et al. Skin-attachable, stretchable electrochemical sweat sensor for glucose and pH detection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16): 13729-13740.

- [4] Singh K, Lou B S, Her J L, et al. Super Nernstian pH response and enzyme-free detection of glucose using sol-gel derived RuO_x on PET flexible-based extended-gate field-effect transistor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 298: 126837.
- [5] Liao Y H, Lai H. Investigation of a wireless real-time pH monitoring system based on ruthenium dioxide membrane pH sensor[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2020, 69(2): 479-487.
- [6] Nyein H Y Y, Gao W, Shahpar Z, et al. A wearable electrochemical platform for noninvasive simultaneous monitoring of Ca²⁺ and pH[J]. ACS Nano, 2016, 10(7): 7216-7224.
- [7] Singh K, Pang S T, Pan T M. Amorphous ZnSn_xO_y fabricated at room-temperature for flexible pH-EGFET sensor[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2021, 68(2): 793-797.
- [8] Rahimi R, Ochoa M, Tamayol A, et al. Highly stretchable potentiometric pH sensor fabricated via laser carbonization and machining of Carbon-Polyaniline composite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10): 9015-9023.
- [9] Piro L, Lamanna L, Guido F, et al. Flexible SAW microfluidic devices as wearable pH sensors based on ZnO nanoparticles[J]. Nanomaterials, 2021, 11(6): 1479.
- [10] Pan T M, Huang Y H, Her J L, et al. Solution processed ZnIn_xO_y sensing membranes on flexible PEN

- for extended-gate field-effect transistor pH sensors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822: 153630.
- [11] 钟永均. 双向拉伸聚酯薄膜生产设备及工艺的探索[J]. *化工管理*, 2018(21): 122-123.
- [12] Özdemir A O, Caglar B, Çubuk O, et al. Facile synthesis of TiO₂-coated cotton fabric and its versatile applications in photocatalysis, pH sensor and antibacterial activities[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 287: 126342.
- [13] Zhao H M, Dai Z, He T, et al. Fabrication of PANI-modified PVDF nanofibrous yarn for pH sensor[J]. *e-Polymers*, 2022, 22(1): 69-74.
- [14] Lu Y, Sun H, Cheng J Y, et al. High performance flexible wearable strain sensor based on rGO and AgNWs decorated PBT melt-blown non-woven fabrics[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 315: 112174.
- [15] Sulka G D, Hnida K, Brzózka A. pH sensors based on polypyrrole nanowire arrays[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 104: 536-541.
- [16] Carquigny S, Segut O, Lakard B, et al. Effect of electrolyte solvent on the morphology of polypyrrole films: Application to the use of polypyrrole in pH sensors[J]. *Synthetic Metals*, 2008, 158(11): 453-461.
- [17] Jose M, Mylavarapu S K, Bikkarolla S K, et al. Printed pH sensors for textile-based wearables: a conceptual and experimental study on materials, deposition technology, and sensing principles [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(5): 2101087.
- [18] Beygisangchin M, Abdul Rashid S, Shafie S, et al. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films-A review[J]. *Polymers*, 2021, 13(12): 2003.
- [19] Kurtoglu M, Naguib M, Gogotsi Y, et al. First principles study of two-dimensional early transition metal carbides[J]. *Mrs Communications*, 2012, 2: 133-137.
- [20] Chen L, Chen F, Liu G, et al. Superhydrophobic functionalized Ti₃C₂T_x MXene-based skin-attachable and wearable electrochemical pH sensor for real-time sweat detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(20): 7319-7328.
- [21] Park H J, Yoon J H, Lee K G, et al. Potentiometric performance of flexible pH sensor based on polyaniline nanofiber arrays[J]. *Nano Convergence*, 2019, 6(1): 1-7.
- [22] Yoon J H, Hong S B, Yun S O, et al. High performance flexible pH sensor based on polyaniline nanopillar array electrode[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 490: 53-58.
- [23] Zhao Y H, Yu Y G, Zhao S F, et al. Highly sensitive pH sensor based on flexible polyaniline matrix for synchronal sweat monitoring [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 185: 108092.
- [24] Palaskar S S. Adhesion properties of polypropylene fabric treated with atmospheric pressure plasma and coated with polyurethane: Studies on ageing process [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2023, 125: 103428.
- [25] Reardon S, Carroll A L, Dumont J H, et al. Extending the working life of toluene diisocyanate-based polyurethanes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(33): e47865.
- [26] Allan D, Daly J H, Liggat J J. Oxidative and non-oxidative degradation of a TDI-based polyurethane foam: Volatile product and condensed phase characterisation by FTIR and solid state ¹³C NMR spectroscopy[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 161: 57-73.
- [27] Bulut Y, Sölar V. Effects of process parameters on mechanical properties of coated fabrics[J]. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 2011, 23(4): 205-221.

(责任编辑:张会巍)