

引用:王莹莹,冯卓,王探宇,等. CNT 纸基可穿戴器件的研究进展:制备、性能优化和应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025,38(6):909-917.

Citation:WANG Yingying, FENG Zhuo, WANG Tanyu, HAO Zhifeng, ZHANG Jianglu, LIU Hao. Research progress on CNT paper-based wearable devices: fabrication, performance optimization, and applications[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition),2025,38(6):909-917.

文章编号 1672-6634(2025)06-0909-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025050003

CNT 纸基可穿戴器件的研究进展: 制备、性能优化和应用

王莹莹^{1,2},冯卓^{1,2},王探宇^{1,2},郝志峰^{1,2},张江路^{1,2},刘皓^{1,2}

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院,天津 300073;2. 天津工业大学 智能可穿戴电子纺织品研究所,天津 300073)

摘要 随着可穿戴技术的快速发展,柔性、轻质且高性能的传感与能源材料成为研究热点。碳纳米管(CNT)纸作为一种自支撑、多孔网络结构的功能薄膜,凭借其高比表面积、优异的导电/导热性、良好的力学适配性及树脂相容性,在可穿戴器件领域展现出巨大的应用潜力。系统综述了 CNT 纸基复合材料的制备技术、性能优化策略及其在可穿戴领域的创新应用进展,重点介绍了其在柔性传感器、执行器及微型能源器件(如柔性电池、超级电容器和摩擦纳米发电机等)中的创新设计与应用。CNT 纸基复合材料凭借独特优势,正加速推动可穿戴技术迈向高性能、多功能与实用化新阶段,该综述可为下一代高性能可穿戴技术提供技术支撑与实践指导。

关键词 碳纳米管纸;巴基纸;碳纳米管纸基复合材料;可穿戴技术;性能研究

中图分类号 TB332

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research progress on CNT paper-based wearable devices: fabrication, performance optimization, and applications

WANG Yingying^{1,2}, FENG Zhuo^{1,2}, WANG Tanyu^{1,2},
HAO Zhifeng^{1,2}, ZHANG Jianglu^{1,2}, LIU Hao^{1,2}

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300073, China;2. Institute of Smart Wearable Electronic Textiles, Tiangong University, Tianjin 300073, China)

Abstract With the rapid advancement of wearable technologies, flexible, lightweight, and high-performance sensing and energy materials have emerged as a research focus. Carbon nanotube (CNT) paper, a self-supporting functional film with a porous network structure, exhibits remarkable application potential in wearable devices owing to its high specific surface area, exceptional electrical/thermal conductivity, favorable mechanical compatibility, and resin affinity. This review systematically summarizes the fabrication techniques and performance optimization strategies of CNT paper-based composites, along with their inno-

收稿日期:2025-05-10

基金项目:国家自然科学基金项目(52203276,51473122);国家重点研发计划“科技冬奥”重点专项项目(2019YFF0302105)资助

通信作者:刘皓,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:生理信号检测 and 智能电子设备,E-mail:liuhao_0760@163.com.

vative applications in wearable systems. Special emphasis is placed on their cutting-edge designs in flexible sensors, actuators, and miniaturized energy devices (e. g., flexible batteries, supercapacitors, and triboelectric nanogenerators). Leveraging their unique advantages, CNT paper-based composites are accelerating the transition of wearable technologies toward high-performance, multifunctional, and practical solutions. This review can offer technical support and practical guidance for next-generation high-performance wearable technology.

Keywords carbon nanotube paper; Bucky paper; CNT paper-based composite material; wearable technology; performance study

0 引言

可穿戴技术作为人体生理信号监测与高效人机交互的关键载体,其核心突破高度依赖于柔性、轻质且兼具高灵敏度与环境稳定性的传感与能源材料体系。近年来,以碳纳米管(CNT)为基础的功能材料凭借其独特的电学、力学及结构特性,成为柔性电子领域的研究焦点。其中,CNT纸(也称为巴基纸)作为一种由定向或无序排列的CNT交联形成的自支撑多孔网络薄膜^[1],以其厚度可控($10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$)、面密度低($0.1\sim 5\text{ mg/cm}^2$)、高导电/导热性[导热系数约为 $100\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$]及优异的树脂相容性,为可穿戴器件的集成化设计提供了理想平台。其三维互连网络结构与 $70\%\sim 95\%$ 的孔隙率,不仅赋予材料轻质耐腐蚀特性,更通过与聚合物或金属材料的复合,实现了力学适配性与功能复合性的双重突破,成为推动柔性电子技术发展的关键材料。

随着可穿戴设备对柔性传感、微型能源集成及环境适应性的需求激增,CNT纸基复合材料在器件设计层面展现出显著优势。自1991年Iijima^[2]发现CNT以来,研究者持续探索其宏观组装技术。1998年,Smalley团队^[3]通过真空过滤法制备的首例CNT薄膜“巴基纸”,标志着CNT纸基复合材料在可穿戴领域应用的开端。与传统CNT膜相比,CNT纸可通过干法[化学气相沉积(CVD)]或湿法(真空过滤)与聚合物基体复合,制备方法更灵活,且其微米级厚度与人体皮肤模量匹配的特性,有效避免了运动伪影问题,为柔性传感器与执行器的设计提供了关键支撑。

随着可穿戴设备对柔性、高灵敏度和环境稳定性的需求日益增长,CNT纸基复合材料在可穿戴领域的研究取得了显著进展。如今,CNT纸基复合材料在柔性传感器、执行器及微型能源器件等方面的应用研究已如火如荼地展开。其在柔性传感器领域可实现对人体生理信号的高灵敏监测,如脉搏、呼吸、肌肉运动等;在执行器领域可作为人工肌肉或智能皮肤的关键材料,实现对电信号的快速响应和精确的机械运动控制;在微型能源器件领域则可用于构建轻薄、柔性的电池、超级电容器和摩擦纳米发电机等,为可穿戴设备提供稳定可靠的能源支持。基于CNT纸的这些研究成果,不仅在理论上拓展了CNT基复合材料的应用范围,更在实践中为下一代高性能可穿戴技术的产业化发展奠定了坚实基础。因此,本综述聚焦于CNT纸基复合材料在可穿戴领域的研究进展,系统总结其制备技术和性能优化策略,深入探讨其在柔性传感器、执行器及微型能源器件中的创新应用,旨在为可穿戴技术领域的研究人员和工程技术人员提供有价值的参考,推动CNT纸基可穿戴器件的进一步发展和应用。

1 CNT纸基复合材料的制备和性能

1.1 材料的制备

CNT纸基复合材料的制备技术主要分为干法工艺与湿法工艺两大类^[4]。干法技术无需液体介质,如CVD技术,通过高温下催化分解碳氢化合物生成CNT,并在载气作用下沉积成纸状材料,具有规模化潜力且参数可控的特点^[5]。其中,浮式催化剂CVD技术(FC-CVD)通过引入气相催化剂前驱体,实现了低温生长和宏观结构可控,成为制备高性能CNT纸的关键方法^[6]。另一创新干法技术为多米诺骨牌推动技术,利用CNT生长过程中的范德华力促其定向排列,形成高规整度层状结构,显著提升材料的模量和电导率,为复合材料开发提供了新路径^[7]。湿法工艺则依赖液体分散体系,真空过滤法作为典型代表,通过优化悬浮液分散状态和滤膜质量,可制备均匀致密的CNT纸^[1]。近年来,电泳沉积法(EPD)和滴涂法进一步拓展了湿

法技术的应用边界。电泳沉积法利用电场作用使带电 CNT 在基底表面逐层沉积,实现厚度与排列方式的精准调控^[8];滴涂法则通过调控溶液浓度和干燥条件,制备兼具高透光率与优良电导率的薄膜,尤其适用于大规模生产场景^[9]。湿法工艺通过溶剂选择、分散剂优化及工艺参数调控,有效解决了 CNT 聚集问题,推动了其在电子、光学及复合材料领域的实际应用。表 1 为 CNT 纸常见制备方法的优点和缺点。

表 1 CNT 纸常见制备方法的优缺点

Tab. 1 Advantages and disadvantages of common preparation methods for CNT paper

制备方法	原理	优点	缺点	案例
CVD 技术	高温分解碳源(如 CH_4),在催化剂表面生长 CNT 并沉积成膜	高纯度($>95\%$)、结构可控(直径、长度、取向)、规模化潜力(连续制备)	设备复杂、成本高、高温需求($600\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$)、残留催化剂(如 Fe)	电导率: $10^3\sim 10^4\text{ S/m}$;纯度: $\sim 99\%$ ^[6]
多米诺骨牌推动技术	外力诱导 CNT 定向排列,利用范德华力形成层状结构	高取向度(轴向对齐 $>99\%$)、优异力学性能(杨氏模量 58 GPa)	工艺复杂需外力干预、设备依赖性强、难以大规模生产	电导率: $>10^4\text{ S/m}$ 、孔隙率: $<5\%$ 、轴向取向度提升 40% ^[10]
真空过滤法	分散 CNT 于溶剂中,通过过滤形成薄膜	工艺简单、成本低、可复合其他材料(如石墨烯)、适用性广	分散剂残留影响性能、孔隙率不均($70\%\sim 90\%$)、机械强度较低	比表面积: $>500\text{ m}^2/\text{g}$ 、电导率: $10^2\sim 10^3\text{ S/m}$ 、薄膜厚度: $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ ^[11]
电泳沉积法(EPD)	电场驱动 CNT 在基底上定向沉积	厚度可控(纳米级精度)、适用于复杂形状基底、高均匀性	悬浮液稳定性差、需优化电泳参数(电压、时间)、气泡易形成	沉积电压:30 V,时间:20 s、表面电阻: $<100\text{ }\Omega$ ^[12]
滴涂法	溶液滴涂后溶剂蒸发成膜	操作简便、成本低、高透光率($>80\%$)、适合柔性基底	均匀性依赖溶液浓度、机械性能较弱、难以制备超薄/厚膜	表面电阻: $50\sim 200\text{ }\Omega$ 、透光率: $80\%\sim 90\%$ 、厚度: $10\sim 50\text{ nm}$ ^[13]

1.2 性能研究

CNT 纸的性能研究涵盖电学、力学与热学三大核心领域^[14]。电学性能方面,其高长径比和碳纯度赋予材料优异的导电特性,电导率受 CNT 性质、制备工艺及环境因素的显著影响。研究表明,通过定向排列 CNT、优化分散性及构建复合多层结构,可进一步提升电导率^[15]。例如,微梳理技术使电导率达 $1.8\times 10^5\text{ S/m}$,而核心-外壳结构复合材料则增强电解质吸收与锂离子迁移能力^[16]。

力学性能研究聚焦于柔性参数与韧性参数的优化。CNT 排列方式、分散状态及界面相互作用对力学性能起关键作用^[17]。高度取向的 CNT 纸可提升拉伸强度与模量,而表面活性剂改善分散性后,材料强度显著提高。此外,将 CNT 纸与高分子基体复合,如多壁 CNT(MWCNT)纸增强环氧复合材料,仅需添加质量分数 0.05% ,即可使储能模量提升 79% ,展现出结构增强的巨大潜力^[18]。

在热学性能领域,CNT 纸凭借导热网络展现优异特性,其热导率受温度、微观结构及缺陷影响^[19]。研究表明,复合化处理(如结合石墨烯或金属纳米线)可显著提升热导率,而垂直排列的单壁 CNT 则减少热边界阻力,优化传热效率。热退火处理诱导的 3D 杂化结构以及界面工程策略,进一步推动 CNT 纸热学性能的突破,拓展其在高导热复合材料中的应用边界^[20]。

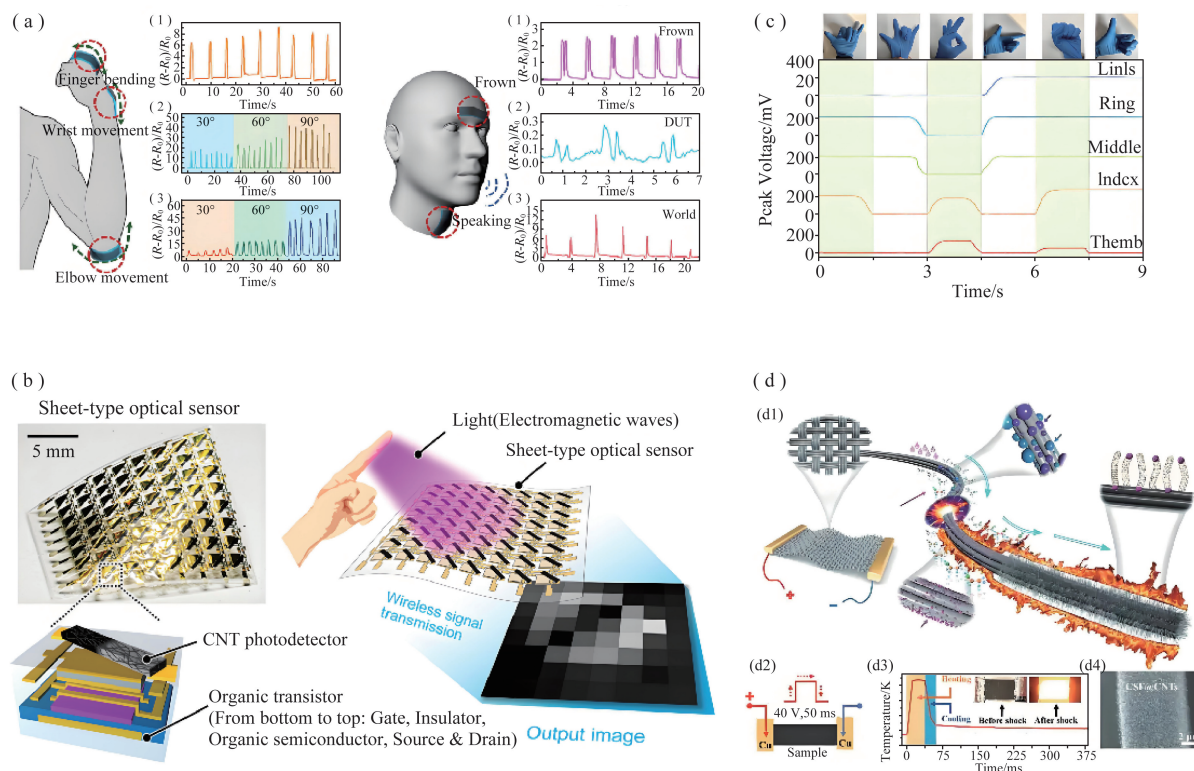
2 CNT 纸基复合材料在可穿戴器件上的应用

2.1 柔性传感器

CNT 纸的传感功能主要依赖于其导电网络在外界刺激下的动态变化^[21]。例如,拉伸或压缩会改变 CNT 之间的接触电阻(压阻效应),温度变化可通过热电效应或热膨胀诱导的电阻变化实现响应,而化学吸附则通过电荷转移影响导电性^[22]。CNT 间的范德华力较弱,微小应变或压力即可引起显著的电阻变化(应变灵敏度因子可达 1 000 以上),例如 2017 年,Zhou 等人^[23]研制的单壁 CNT(SWCNT)纸嵌入聚二甲基硅氧烷(PDMS)的应变传感器,在 50% 应变下仍能保持 $>10^7$ 的灵敏度,可检测 0.002% 的微小应变变化。2024 年,Dong 等人^[24]开发的 BaTiO_3 -CNT/RTV 复合压电传感器,灵敏度达 0.69 V/N ,较传统设计提升近十倍,能精准监测手指 10° 弯曲动作。CNT 纸的高强度(杨氏模量 $>100\text{ GPa}$)与机械稳定性,使其在极端工

况下仍保持可靠监测能力。2021年, Wang等人^[15]设计的CNT-聚间苯二甲酰亚胺(CNT-PMIAP)纸基复合传感器,通过羧基改性CNT构建微观导电网络,不仅强度提升40%,还能有效放大电阻变化信号,灵敏度提高两个数量级。这种可穿戴传感器兼具电加热功能,在工业监测与智能穿戴领域展现出重要应用潜力。

CNT纸传感器在人体健康监测与运动检测领域展现出独特优势。其高灵敏度与柔性特性使其能紧密贴合皮肤,实现生理信号(心率、脉搏、呼吸频率和血压等)的实时精准监测^[25]。2021年, Jiang等人^[26]研究表明, CNT纸传感器在振动监测中可准确捕捉复合材料结构损伤的时间节点,电阻变化($\Delta R/R_0$)与结构健康状态呈现强相关性。在运动检测方面, CNT纸传感器能检测肌肉收缩产生的微小应变(分辨率达0.01%),适用于步态分析、关节活动度评估及运动性能监测。2019年, Wang等人^[27]研制的CNT纸-叉指电极压力传感器,经15 000次循环测试仍保持高稳定性,灵敏度覆盖nPa级压力检测,已成功应用于手腕脉搏监测、语音识别及人机交互界面,展现出在电子皮肤与智能穿戴领域的广阔应用前景。



注:(a) 用于检测关节运动的应变传感器;(b) 柔性无线光学传感器;(c) CSF@CNT在气流传感器和空气过滤器中的应用潜力;(d) 基于BaTiO₃-CNT/RTV复合膜和滤纸微结构的柔性压电压力传感器,用于监测手部动作。

图1 CNT纸在多种柔性传感器中的应用^[25, 27-28]

Fig. 1 Applications of CNT paper in various flexible sensors^[25, 27-28]

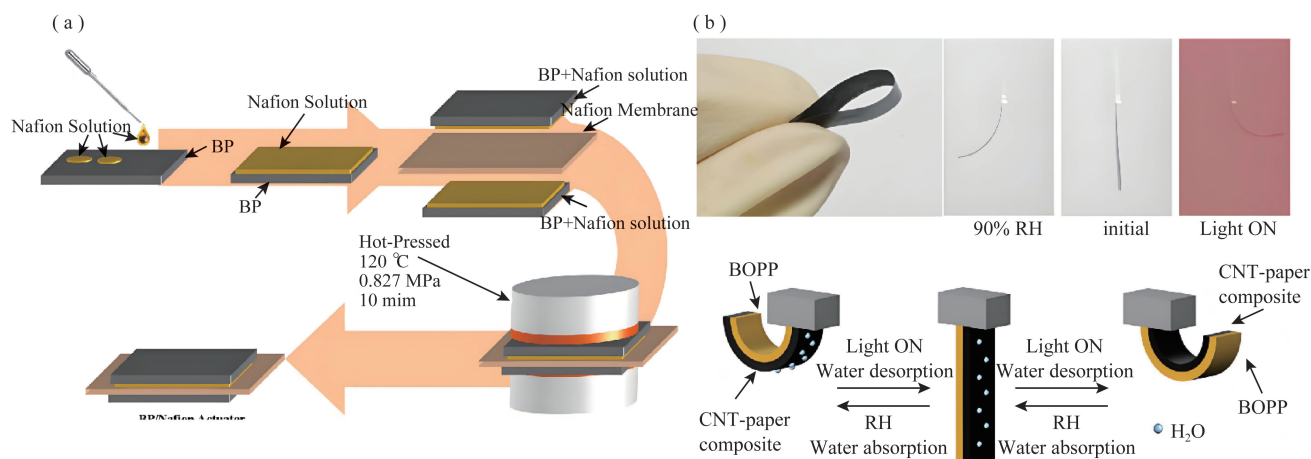
尽管基于CNT纸的压阻/压电传感器已实现微应变(0.002%)与精细动作(如手指10°弯曲)的高灵敏监测,但环境干扰(如湿度、温度波动)对导电网络稳定性的影响尚未完全解决,长期循环测试中仍存在接触电阻漂移问题。此外,多参数协同监测能力不足(如同步感知压力、温度和化学信号),限制了其在复杂生理场景中的应用。当前研究多聚焦于单模态传感,未来需通过异质结构设计与多物理场耦合建模,开发兼具力-热-化多参量感知的集成化传感器,以满足复杂人机交互场景需求。图1所示为CNT纸在多种柔性传感器中的应用。

2.2 柔性执行器

柔性执行器作为智能材料领域的核心器件,能够将电能、热能或化学能高效转化为可控机械形变或运动(如弯曲、伸缩和扭转等),在人机交互、生物医疗和微型机器人等领域具有革命性意义^[29]。基于CNT纸的柔性执行器凭借其独特的材料特性与结构优势,突破了传统刚性材料(如压电陶瓷、形状记忆合金)在柔韧性、功能集成和能效比等方面的瓶颈。其核心驱动力源自CNT纸的三维多孔网络结构,该结构赋予材料超高的导电性($\sigma > 10^4$ S/m)、轻质特性($\rho < 0.5$ g/cm³)以及优异的离子/分子渗透能力,可在低驱动电压(<5 V)下

实现毫秒级快速响应(形变响应时间 $<50\text{ ms}$)和多模式协同形变(曲率 $>2\text{ cm}^{-1}$)^[30]。

近年来,多刺激响应型 CNT 纸执行器成为研究热点。例如,Zhou 团队^[31]于 2018 年开发的 CNT/BOPP(双向取向聚丙烯)复合执行器创新性地融合湿度与光热双驱动机制。在相对湿度变化($\Delta\text{RH}=80\%$)时通过纳米孔道吸/脱附水分子实现曲率 1.2 cm^{-1} 的可逆弯曲,而在近红外光(808 nm)照射下则利用 CNT 的光热转换特性(光吸收率 $>95\%$)引发曲率达 1.6 cm^{-1} 的快速形变,其综合性能较传统纸基执行器提升 60%以上。2021 年,Ji 等人^[32]进一步突破技术边界,通过 MoS_2 纳米片与 CNT 纸的异质结构设计,构建光电双驱动执行器,在光照(光功率密度 1 W/cm^2)和电场(5 V)协同作用下,材料曲率可达 2.3 cm^{-1} ,且响应时间缩短至 30 ms ,为微型机器人关节的高精度运动控制提供了集成化解决方案。多刺激响应型执行器(如湿度-光热双驱动^[31]、光-电协同驱动^[31])虽突破了传统刚性材料瓶颈,但多场耦合下的形变可控性与能量效率平衡仍需优化。例如,离子液体电解质的挥发会导致长期驱动性能衰减,而规模化制备中 CNT 取向度的均匀性控制(如多米诺骨牌技术的设备依赖性^[7])仍是工艺难点。未来需深化多场耦合理论建模与环境适应性优化,以加速工业自动化与生物医疗应用落地^[33]。图 2 所示为 CNT 纸在柔性执行器中的应用。



注:(a) 巴基纸执行器的制备过程;(b) CNT-纸/BOPP 执行器的柔软度、相对湿度和光学照片(上),双向弯曲驱动机制的示意图(下)。

图 2 CNT 纸在柔性执行器中的应用^[31,34]

Fig. 2 Applications of CNT paper in flexible actuators^[31, 34]

2.3 柔性储能与供电器件

2.3.1 柔性电池。柔性电池凭借其低成本、环境友好性及优异的形状适应性,成为可穿戴电子器件的核心储能方案,而 CNT 纸的引入进一步推动了其性能突破^[35]。CNT 纸凭借三维互联多孔结构与类金属导电性,不仅为活性物质(如金属氧化物、导电聚合物)提供了高效负载平台,还通过缩短离子/电子传输路径显著提升充放电效率^[36]。其高孔隙率($>80\%$)与连续导电网络可同步优化电解液渗透与电荷转移效率。例如,Chen 团队^[37]于 2019 年通过真空抽滤法制备的 MWCNT 纸电极,使生物燃料电池开路电压达 0.74 V 、功率密度提升至 $520\text{ }\mu\text{W/cm}^2$,性能较传统碳布电极提升 40%。2019 年,Yin 等人^[38]通过复合 V_2O_5 纳米片与 CNT 纸构建柔性正极,2 000 次循环后容量保持率达 81%,且 10 倍电流密度下仍维持 75%容量,其稳定性源于 CNT 网络的应变缓冲效应与赝电容特性的协同作用。2021 年,更创新的“双纸基电极”策略采用银纳米粒子修饰的 CNT-石墨纸与锌纳米片-石墨纸构建准固态电池,在水系电解质中经 500 次循环容量衰减小于 5%,彰显三维导电骨架与纳米复合界面的协同增效^[39]。

CNT 纸的柔韧性与轻质特性(厚度可压缩至 $50\text{ }\mu\text{m}$)使其可直接作为柔性电池的集流体或结构支撑体,耐受 10 万次弯折的特性完美适配智能织物与电子皮肤等嵌入式供电场景^[40]。其自支撑结构与活性物质的高效复合能力,推动器件向微型化与集成化方向演进,例如在医疗监测与柔性显示领域展现产业化潜力。CNT 纸基柔性电池虽实现 $520\text{ }\mu\text{W/cm}^2$ 级功率输出,但其能量密度($<300\text{ W}\cdot\text{h/kg}$)仍难以满足长时续航需求。双纸基电极设计虽提升循环稳定性(500 次循环衰减小于 5%),但电极-电解质界面阻抗问题需通过离子凝胶优化与纳米通道工程解决。未来研究将聚焦于多材料复合策略(如 MXene/CNT 异质结设计)以实现能量密度的突破,并开发绿色制备工艺(如生物质衍生 CNT 纸)以降低成本,加速柔性电池在多领域的

商业化进程^[41]。

2.3.2 超级电容器。超级电容器是通过电极与电解质之间形成的界面双电层来存储能量的新型元器件^[42]。并凭借超长循环寿命($>10^4$ 次)、高功率密度(>10 kW/kg)及快速充放电能力(秒级响应),成为新能源体系中的关键储能器件,其性能核心依赖于电极材料的电荷存储机制与传输效率优化。CNT 纸成为突破传统碳基材料(如活性炭)双电层电容(EDLC)极限的理想载体^[43]。其三维互连网络不仅为离子吸附提供丰富活性位点,还可通过复合赝电容材料(如 RuO_2 、聚吡咯)构建“双电层+法拉第反应”协同储能体系,实现比电容与能量密度的双重提升。例如,通过原位聚合在 CNT 纸上生长聚吡咯(PPy)纳米线阵列,形成核壳结构中孔复合电极,其比电容达 $8\,604.5\text{ mF/cm}^2$ (0.5 mA/cm^2),能量密度提升至 $194.23\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$ (功率密度 7.99 mW/cm^2),且在 $-40\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 宽温域下循环 $12\,000$ 次后容量保持率大于 90% ^[44-45]。此类器件已成功应用于电动汽车再生制动系统(能量回收效率大于 85%)、智能电网调频(响应时间小于 50 ms)及航天器轻量化储能单元(重量较传统电池降低 60%)^[46]。

当前研究聚焦于多维复合设计与界面工程优化。通过 CNT 纸与 MXene、石墨烯的异质结构复合(如垂直堆叠或共价交联),可进一步拓展离子传输通道并提升机械稳定性。采用离子液体或固态电解质(如 $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 凝胶)替代传统电解液,可将工作电压窗口拓宽至 3.5 V 以上,能量密度突破 $200\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$ ^[47]。例如,近期基于 CNT 纸/石墨烯/MXene 三明治结构的全固态超级电容器,在 2 mA/cm^2 电流密度下实现 $213\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{h/cm}^2$ 的能量密度,同时支持 $1\,680\text{ A}$ 峰值电流输出,为高功率工业设备供电提供新方案^[48]。当前 CNT 纸基超级电容器研究仍面临能量密度与功率密度难以兼顾和极端温域下性能衰减机制不明等问题。未来,可通过仿生分级多孔结构设计实现自修复功能以提升器件寿命,研发耐高压宽温域固态电解质结合柔性封装技术以拓展应用领域,利用人工智能加速新型电极材料开发周期,牵头制定涵盖多维度测试标准的国际认证体系,以及探索与燃料电池、太阳能电池的混合储能系统,以在续航能力提升等方向实现突破。

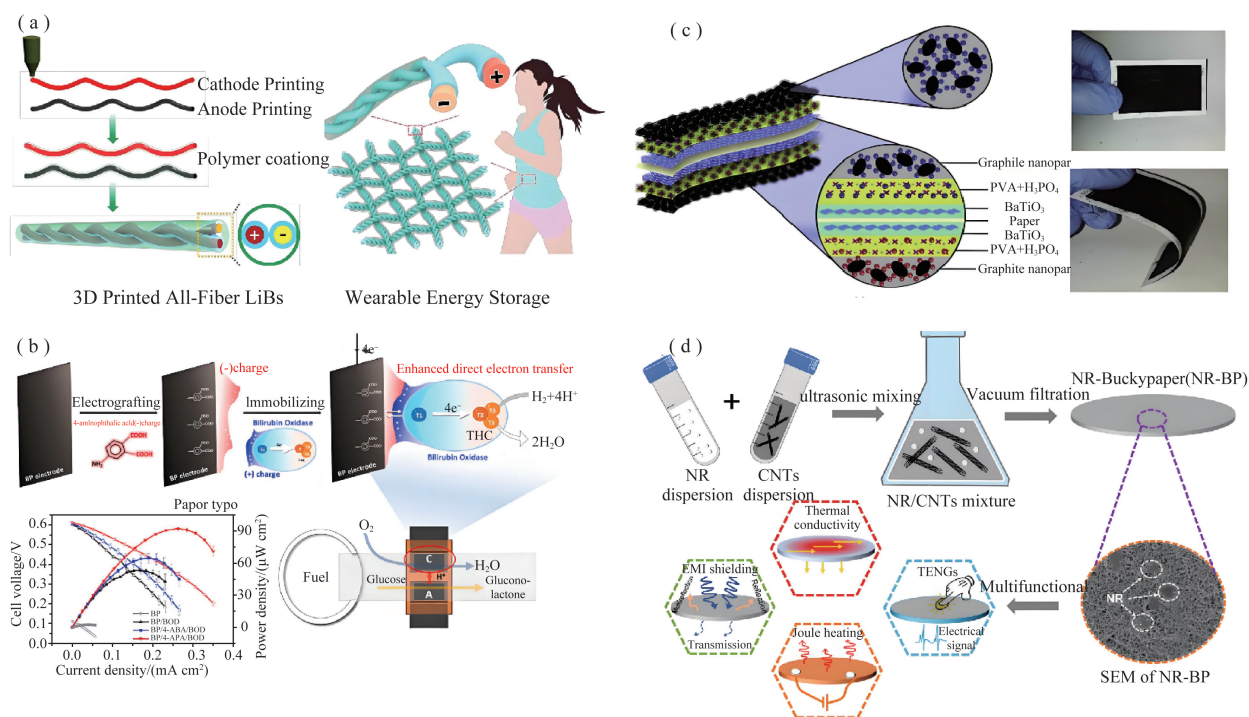
2.3.3 摩擦纳米发电机。摩擦纳米发电机(TENG)通过摩擦起电与静电感应实现机械能-电能转换,CNT 纸凭借高比表面积、三维导电网络及柔性基底兼容性,在低频($<5\text{ Hz}$)机械能收集领域展现传统电磁技术无法比拟的优势,成为 TENG 介电层与电极的理想材料^[49-50]。其功能化设计通过结构优化与材料复合显著提升 TENG 性能。如 2021 年,肖等人^[51]利用砂纸模板法在 CNT/PDMS 复合膜表面构建微米级凹凸结构,使瞬时功率密度提升至 $1.23\times 10^{-3}\text{ W/m}^3$ (较传统结构提高 3 倍);2023 年,西北工业大学团队^[52]在 TPU 中嵌入 MWCNT 导电网络,结合电荷分散策略使输出电流提升两个数量级(最高 11.27 mW),且在 $20\%\sim 100\%$ 湿度下性能波动小于 5% ;同年北京航空航天大学团队^[53]通过调控壳聚糖结晶度并掺杂 SWCNT,实现 $262\text{ }\mu\text{C/m}^2$ 电荷密度,在 $20\%\sim 85\%$ 湿度范围内稳定输出,拓展生物医用场景。

在工艺创新方面,大连理工大学^[48]通过真空过滤制备天然橡胶增韧 CNT 纸(NR-BP),在 NR 含量 50% 时,实现断裂伸长率 191.23% 与电导率 21.74 S/cm 的平衡,作为 TENG 电极在 3 Hz 频率下输出 27 V 开路电压、 $1.8\text{ }\mu\text{A}$ 短路电流,经千次循环与高温测试性能保持率大于 95% 。2024 年,Okochi 等人^[54]借鉴日本和纸工艺开发低成本 CNT 复合纸,与铝板构建的 TENG 装置输出电压均方根值接近 300 mV , 15 mg CNT 用量即可实现性能-成本最佳平衡,为规模化生产提供工艺参考。CNT 纸通过结构仿生、材料杂化与工艺革新,显著提升了 TENG 的能量转换效率与环境鲁棒性。TENG 虽通过微结构设计提升功率密度,但全纸基器件的介电层-电极界面阻抗匹配及生物相容性封装技术尚待完善,未来聚焦全纸基集成器件设计与生物可降解材料开发,将推动其向绿色化、智能化方向发展。图 3 为 CNT 纸在柔性储能与供能器件上的应用。

3 结论

本综述系统梳理了 CNT 纸基复合材料在可穿戴器件中的研究进展,其在柔性传感器、执行器及微型能源器件中展现出高灵敏度(如应变传感器检测 0.002% 微应变^[23])、快速响应(执行器响应时间小于 50 ms ^[32])及高效能量转换(TENG 功率密度提升 3 倍^[51])等优势。然而,仍存在一些挑战:柔性传感器受环境干扰(如温度和湿度波动)导致导电网络稳定性下降,长期循环测试中存在接触电阻漂移问题;执行器需突破

驱动效率与响应速度的矛盾平衡,规模化制备中 CNT 取向度的均匀性控制(如多米诺骨牌技术的设备依赖性^[7])仍是工艺难点;储能器件(柔性电池与超级电容器)亟待能量密度与循环寿命间建立新平衡, TENG 的环境适应性则需通过材料表面功能化改性提升。更关键的是,多器件集成化面临电-热-力多物理场耦合机制不明确的技术壁垒^[57]。



注:(a) 马里兰大学胡良兵研究团队利用 3D 打印技术制备了纤维型类固态锂离子柔性电池;(b) 使用新型生物阴极的纸型无膜酶生物燃料电池,该生物阴极由柔性 CNT 纸电极和通过电化学接枝法修饰的胆红素氧化酶基催化剂组成;(c) 具有 GNP 电极结构的对称纸张超级电容器的示意图以及制造的纸张超级电容器;(d) 制备 NR-BP 及其多功能性(电磁屏蔽、导热、焦耳加热和摩擦纳米发电机)。

图 3 CNT 纸在柔性储能与供能器件上的应用^[41, 48, 55-56]

Fig. 3 Applications of CNT paper in flexible energy storage and power supply devices^[41, 48, 55-56]

未来, CNT 纸基器件的发展需聚焦多学科交叉创新与绿色制造^[58]。首先,开发“自供电-传感-执行”一体化智能系统,通过压电-热电-光电多效应协同实现功能密度跃升;其次,推进绿色制造革命,开发纤维素基生物可降解 CNT 纸,结合卷对卷印刷工艺与 pH 响应型可控降解技术,破解成本与环保难题;最后,深度融合柔性电子与 AI 技术,打造具备自诊断与自适应能力的智能穿戴平台^[59]。同时,亟需建立覆盖灵敏度、循环寿命等核心指标的行业标准体系,推动产学研协同创新。尽管 CNT 纸基可穿戴器件的产业化仍需跨越技术壁垒、标准化缺失与规模化制造等关口,但其作为柔性电子核心材料的战略地位已不可撼动。通过材料-工艺-应用的全链条创新,该领域有望为医疗健康、智能机器人及物联网提供变革性解决方案。

参 考 文 献

- [1] GEORGAKILAS V, PERMAN J A, TUCEK J, et al. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures[J]. Chemical Reviews, 2015, 115 (11): 4744-4822.
- [2] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354 (6348): 56-58.
- [3] LIU J, RINZLER A G, DAI H J, et al. Fullerene pipes[J]. Science, 1998, 280 (5367): 1253-1256.
- [4] ZHU Y K, WEI Y B, ZHU Z X, et al. Preparation of carbon nanotube films towards mechanical and electrochemical energy storage[J]. Nano Research, 2023, 16 (11): 12411-12429.
- [5] ALHAKEEM M R H. Carbon nanotube (CNT) composites and its application: a review[J]. Brilliance: Research of Artificial Intelligence, 2022, 2 (3): 134-144.
- [6] SEHRAWAT M, RANI M, SINGH B P. One step fabrication of aligned carbon nanotube sheet via FC-CVD technique[J]. Journal of

- Nanomaterials, 2022, 2022(1): 8318217.
- [7] WANG D, SONG P C, LIU C H, et al. Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes[J]. Nanotechnology, 2008;19 (7):075609-075609.
- [8] MA Y F, HAN J M, WANG M, et al. Electrophoretic deposition of graphene-based materials: a review of materials and their applications[J]. Journal of Materiomics, 2018;4 (2):108-120.
- [9] MASHKOUR M, SHARIFINIA M, YOUSEFI H, et al. MWCNT-coated cellulose nanopapers: droplet-coating, process factors, and electrical conductivity performance[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 202: 504-512.
- [10] SINGH K, GUPTA M, TRIPATHI C C. Fabrication of flexible and sensitive laser-patterned serpentine-structured graphene-CNT paper for strain sensor applications[J]. Applied Physics A, 2022, 128(12): 1131.
- [11] PATOLE S P, ARIF M F, SUSANTYOKO R A, et al. A wet-filtration-zipping approach for fabricating highly electroconductive and auxetic graphene/carbon nanotube hybrid buckypaper[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 12188.
- [12] LI L Z, LIU W B, YANG F, et al. Interfacial reinforcement of hybrid composite by electrophoretic deposition for vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber[J]. Composites Science and Technology, 2020, 187: 107946.
- [13] MIRRI F, MA A W K, HSU T T, et al. High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating[J]. ACS Nano, 2012, 6(11): 9737-9744.
- [14] YANG B, DING X Y, ZHANG M Y, et al. Scalable electric heating paper based on CNT/Aramid fiber with superior mechanical and electric heating properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 224: 109242.
- [15] WANG L, ZHANG M Y, YANG B, et al. Flexible, robust, and durable aramid fiber/CNT composite paper as a multifunctional sensor for wearable applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (4):5486-5497.
- [16] ZHANG L W, WANG X, XU W Z, et al. Strong and conductive dry carbon nanotube films by microcombing[J]. Small, 2015, 11(31), 3830-3836.
- [17] 牟博康. 碳纳米管纸力学与热学性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2021.
- [18] ZHANG L, ZHANG G, LIU C H, et al. High-density carbon nanotube buckypapers with superior transport and mechanical properties [J]. Nano Letters, 2012, 12(9): 4848-4852.
- [19] SHARMA S, SINGH B P, CHAUHAN S S, et al. Enhanced thermomechanical and electrical properties of multiwalled carbon nanotube paper reinforced epoxy laminar composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 104: 129-138.
- [20] LU H F, ZHANG J, LUO J, et al. Enhanced thermal conductivity of free-standing 3D hierarchical carbon nanotube-graphene hybrid paper[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 102: 1-8.
- [21] OH J Y, KIM Y S, JUNG Y, et al. Preparation and exceptional mechanical properties of bone-mimicking size-tuned graphene Oxide@Carbon nanotube hybrid paper[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2184-2192.
- [22] 孙海博, 刘皓. 5Hz 经颅脉冲电刺激对 EEG 影响的研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(5): 1-7.
- [23] ZHOU J, YU H, XU X Z, et al. Ultrasensitive, stretchable strain sensors based on fragmented carbon nanotube papers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(5): 4835-4842.
- [24] DONG Y K, XU C, CHEN S H, et al. Flexible piezoelectric pressure sensor based on BaTiO₃-CNT/RTV composite film with filter paper microstructures for monitoring hand motions[J]. Measurement Science and Technology, 2024, 35(8): 085111.
- [25] RIBEIRO B, BOTELHO E C, COSTA M L, et al. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review[J]. Polimeros, 2017, 27 (3):247-255.
- [26] JIANG X W, WANG Z, LU S W, et al. Vibration monitoring for composite structures using buckypaper sensors arrayed by flexible printed circuit[J]. International Journal of Smart and Nano Materials, 2021, 12 (2):198-217.
- [27] FAN M S, WU L, HU Y P, et al. A highly stretchable natural rubber/buckypaper/natural rubber (NR/N-BP/NR) sandwich strain sensor with ultrahigh sensitivity[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(4):1039-1047.
- [28] WANG H M, WANG H M, ZHANG S C, et al. Carbothermal shock enabled facile and fast growth of carbon nanotubes in a second[J]. Nano Research, 2022, 15(3): 2576-2581.
- [29] KAUSAR A, ILYAS H, SIDDIQ M. Current research status and application of polymer/carbon nanofiller buckypaper: a review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017, 56(16): 1780-1800.
- [30] AMPO T, OYA T. Development of paper actuators based on carbon-nanotube-composite paper[J]. Molecules, 2021, 26(5): 1463.
- [31] ZHOU P D, CHEN L Z, YAO L Q, et al. Humidity-and light-driven actuators based on carbon nanotube-coated paper and polymer composite[J]. Nanoscale, 2018, 10(18): 8422-8427.
- [32] JI Q X, JING Z, SHEN J J, et al. Dual-responsive soft actuators with integrated sensing function based on 1T-MoS₂ composite[J]. Advanced Intelligent Systems, 2021, 3(7): 2000240.
- [33] SONG S X, LI L H, JI D X, et al. Flexible basalt fiber/aramid nanofiber/carbon nanotube electromagnetic shielding paper with outstanding environmental stability and joule heating performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(29): 35495-35506.

- [34] COTTINET P J, SOUDERS C, TSAI S Y, et al. Electromechanical actuation of buckypaper actuator: material properties and performance relationships[J]. *Physics Letters A*, 2012, 376 (12-13): 1132-1136.
- [35] KOKKONEN M, TALEBI P, ZHOU J, et al. Advanced research trends in dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(17): 10527-10545.
- [36] 杨洋, 郭东华, 李苗苗, 等. MXene 基复合材料在锂硫电池正极中的研究进展[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(1): 40-51.
- [37] CHEN X H, YIN L, LÜ J, et al. Stretchable and flexible buckypaper-based lactate biofuel cell for wearable electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(46): 1905785.
- [38] YIN B S, ZHANG S W, KE K, et al. Binder-free V_2O_5 /CNT paper electrode for high rate performance zinc ion battery[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(42): 19723-19728.
- [39] YIN Q S, CHEN L B, CHEN Y J, et al. A high-performance flexible aqueous silver-zinc rechargeable battery based on AgNP/CNT-graphite paper and ZnNF-graphite paper[J]. *Composites Communications*, 2021, 26: 100728.
- [40] KOU Y, OYA T. Unique dye-sensitized solar cell using carbon nanotube composite papers with gel electrolyte[J]. *Journal of Composites Science*, 2023, 7(6): 232.
- [41] KIM S, JI J, KWON Y. Paper-type membraneless enzymatic biofuel cells using a new biocathode consisting of flexible buckypaper electrode and bilirubin oxidase based catalyst modified by electrografting[J]. *Applied Energy*, 2023, 339: 120978.
- [42] PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157 (1): 11-27.
- [43] ZHAO M Q, REN C E, LING Z, et al. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 339-345.
- [44] TONG L, GAO M Y, JIANG C, et al. Ultra-high performance and flexible polypyrrole coated CNT paper electrodes for all-solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(17): 10751-10760.
- [45] 黄昕伟. 石墨烯/碳纳米管复合电极的柔性超级电容器的制备及其性能研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2024.
- [46] 王玉莹, 马德阳, 杨艺冉, 等. 五种淀粉凝胶电解质的制备、表征及超级电容器研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2025, 38(3): 411-420.
- [47] WANG D H, CHEN Y, WANG H Q, et al. N-doped porous carbon anchoring on carbon nanotubes derived from ZIF-8/polypyrrole nanotubes for superior supercapacitor electrodes[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457: 1018-1024.
- [48] FAN M S, LI S H, WU L, et al. Natural rubber toughened carbon nanotube buckypaper and its multifunctionality in electromagnetic interference shielding, thermal conductivity, Joule heating and triboelectric nanogenerators[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133499.
- [49] SHIN J, JI S, CHO H, et al. Highly flexible triboelectric nanogenerator using porous carbon nanotube composites[J]. *Polymers*, 2023, 15 (5): 1135.
- [50] OKOCHI K, OYA T. Unique triboelectric nanogenerator using carbon nanotube composite papers[J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(21): 10030.
- [51] 肖渊, 刘进超, 吕晓来, 等. CNT/PDMS 介电层微结构成型及摩擦纳米发电机制备[J]. *机械工程学报*, 2021, 57(15): 177-185.
- [52] SUN Q Z, REN G Z, HE S H, et al. Charge dispersion strategy for high-performance and rain-proof triboelectric nanogenerator[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(8): 2307918.
- [53] FANG Z H, LOU W T, ZHANG W X, et al. Modulating crystallinity and dielectric constant of chitosan film for triboelectric polarity shift and performance enhancement in triboelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2023, 117: 108923.
- [54] OKOCHI K, OYA T. Unique triboelectric nanogenerator using carbon nanotube composite papers[J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(21): 10030.
- [55] WANG Y B, CHEN C J, XIE H, et al. 3D-printed all-fiber Li-ion battery toward wearable energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(43): 1703140.
- [56] AVAL L F, GHORANNEVISS M, POUR G B. High-performance supercapacitors based on the carbon nanotubes, graphene and graphite nanoparticles electrodes[J]. *Heliyon*, 2018, 4(11): e00862.
- [57] RANI M, SEHRAWAT M, SHARMA S, et al. Recent advancement and challenges in multifunctional carbon nanotube buckypaper and its composites for energy storage and conversion applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 109063.
- [58] XIA Q S, ZHANG Z C, LIU Y J, et al. Buckypaper and its composites for aeronautic applications[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 199: 108231.
- [59] 刘博阳, 孙海博, 刘皓. 经颅电刺激技术在睡眠调节方面的应用[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2025, 38(3): 430-437.

(责任编辑:蒲锡鹏)