

Sensores portátiles integrados con selectividad de flexión y sensibilidad mejorada para la derivación del conductor iónico

Acuña Herrera Mario Alberto - 15210506

Hernández Gamboa José Luis – 12210384

Laredo Pérez Gerardo Alberto Solís - 15210558

Oceguera Fabela Daniel - 15210541

Instituto Tecnológico de Tijuana, Departamento de Sistemas y Computación
Tijuana, Baja California, México

daniel.oceguera@tectijuana.edu.mx Gerardo.solis@tectijuana.edu.mx, mario.acuna@tectijuana.edu.mx jose.hernandezg17@tectijuana.edu.mx

ABSTRAC

Multi-functional integrated sensing systems have attracted significant attentions for high demands in the areas of flexible and stretchable devices. Herein, a novel selective wearable sensor with bending/stretching force differentiation and superior signal performance is presented. NaCl doped agarose gel (NaCl@AG) is applied as the bio-compatible conductive filler with 3D printed elastomer shaper as the holding matrix for wearable sensors. AG possesses an interesting sol-gel transition property of which NaCl@AG (sol) can be shaped into various stereo-structures through 3D printed micro-channeled elastomer shapers coviniently. 3D printed microporous Copper electrodes were also introduced for enhanced bonding with the NaCl@AG for sensor robustness. Through the integration of both straight and spring channels inside one elastomer shaper, our 3D integrated wearable sensor displayed superior sensing performances as a large-strain sensor with extreme sensitivity (gauge factor of 17 at 500% strain) and capabilities of bending/stretching motion differentiations (selectivity factor of 75 for bending/stretching signals at 97° bend). It can hence simultaneously detect and classify the extent of stretching or bending motions precisely. Sensing mechanisms are found to derive from both the microscopic geometrical deformations of the NaCl@AG associated with the resistance law; and the nanoporous pore size changes of AG associated with ionic diffusions. Such performances cannot be obtained by other conductors under the same circumstances, i.e. NaCl (aq). Overall, this work introduces a new concept for high performing and multifunctional/selective sensors via the combination of bio-compatible materials and novel structural design.

RESUMEN

Los sistemas de detección integrados multifuncionales han atraído atenciones significativas para las altas demandas en las áreas de dispositivos flexibles y extensibles. Aquí, se presenta un novedoso sensor portátil selectivo con diferenciación de fuerza de flexión / estiramiento y un rendimiento de señal superior. El gel de agarosa dopado con NaCl (NaCl @ AG) se aplica como relleno conductor biocompatible con moldeador de elastómero impreso en 3D como matriz de sujeción para sensores portátiles. AG posee una interesante propiedad de transición sol-gel de la cual NaCl @ AG (sol) puede conformarse en varias estructuras estereofónicas a través de moldeadores de elastómero microcanalizados impresos en 3D. También se introdujeron electrodos de cobre microporosos impresos en 3D para una mejor unión con el NaCl @ AG para la robustez del sensor. A través de la integración de los canales rectos y de resorte dentro de un moldeador de elastómero, nuestro sensor portátil integrado en 3D mostró un rendimiento de detección superior como un sensor de gran tensión con una sensibilidad extrema (factor de calibre de 17 a 500% de tensión) y capacidades de diferenciaciones de movimiento de flexión / estiramiento (factor de selectividad de 75 para señales de flexión / estiramiento en curva de 97 °). Por lo tanto, puede detectar y clasificar simultáneamente la extensión de los movimientos de estiramiento o flexión con precisión. Los mecanismos de detección se derivan tanto de las deformaciones geométricas microscópicas del NaCl @ AG asociadas con la ley de resistencia; y los cambios de tamaño de poro nanoporoso de AG asociados con difusiones iónicas. Tales actuaciones no pueden ser obtenidas por otros conductores en las mismas circunstancias, es decir, NaCl (aq). En general, este trabajo presenta un nuevo concepto para sensores selectivos y multifuncionales de alto rendimiento a través de la combinación de materiales biocompatibles y un diseño estructural novedoso.

1. INTRODUCCIÓN

Los dispositivos portátiles flexibles y elásticos han atraído enormes atenciones por sus importantes aplicaciones en los campos de rápido desarrollo de la robótica suave, las pieles electrónicas, la electrónica portátil y los dispositivos de atención médica [1–3]. Entre las diferentes técnicas de detección (resistiva, capacitiva, óptica, magnética, microondas, etc.), el cambio de resistencia de corriente continua forma un grupo importante por su bajo costo, cumplimiento y robustez que se implementará en dispositivos de detección portátiles en diversos entornos [4,5]. Se han realizado muchos esfuerzos en la investigación de materiales, es decir, explorar diferentes combinaciones de materiales conductores / no activos para sensores con funcionalidades y prestaciones novedosas. Hasta la fecha, el polidimetilsiloxano [6–8], el poliuretano termoplástico [9–11], la cinta VHB [12,13], Agilus30 [14] y Ecoflex [15] etc. han sido ampliamente utilizados e informados por los investigadores como flexibles / estirables materiales no activos para soportar o cubrir materiales activos blandos (es decir, nano-dopantes a base de iones de carbono, metales o metales líquidos) [16–18].

Sin embargo, un inconveniente importante de los sensores portátiles convencionales es su incapacidad para identificar el tipo exacto de fuerza que da lugar a la señal. Por ejemplo, no se informan tales sensores resistivos para la detección de movimientos de flexión puros, es decir, para seleccionar señales resultantes de la flexión solamente y eliminar interferencias de otros movimientos, como el estiramiento. Esto surge principalmente de las limitaciones estructurales del sensor y, por lo tanto, del mecanismo de trabajo correspondiente, es decir, la resistencia aumenta cada vez que el contacto de especies conductoras se reduce bajo una fuerza de reacción [19,20]. Luego surgen desafíos para el diseño de nuevas metodologías de detección y materiales para sensores novedosos para superar estos problemas.

Se informa que el gel de agarosa (AG), un material reversible térmico ampliamente utilizado en biología molecular (por ejemplo, para la purificación de ADN [21]), contiene internetwork nanoporoso que puede ser diseñado para funcionalidades. Con su red polimérica hidrófila con también excelente agua y, por lo tanto, capacidades de retención de iones [22–37], AG también es una opción de material adecuada para usar como base de conductores iónicos. Este conductor iónico se muestra como un candidato prometedor como componentes de detección, debido a la biocompatibilidad, la transparencia intrínseca, la accesibilidad y la disipación de calor mejorada para evitar quemaduras locales cuando se usa en pieles [35,38–40].

La impresión 3D es una técnica de fabricación de prototipos rápidos. Conocido por ser capaz de una libertad de diseño extremadamente alta y una complejidad geométrica [41–46]. También se ha demostrado con éxito la fabricación de

dispositivos poliméricos diseñados integralmente. [6,16,47,48]. Entre las técnicas de impresión polimérica en 3D, la luz digital proyección (DLP) destaca por su bajo costo, alta tasa de construcción, resolución, precisión de la pieza y la capacidad de utilizar una amplia variedad de materiales [49–51]. Además, DLP también permite una alta complejidad geométrica, como cavidades / canales micro-internos; permitiendo la fabricación efectiva de moldeadores 3D con características internas microescaladas para la inyección de AG (sol) para obtener un AG (gel) final con construcciones 3D. A continuación, presentamos un nuevo sensor portátil canalizado en 3D mediante el uso de un moldeador impreso en 3D como matriz externa y AG relleno con NaCl dopado (NaCl @ AG) como medio conductor. Siendo materiales tradicionales, el AG y el NaCl se combinan por primera vez como conductores iónicos biocompatibles para sensores portátiles, según nuestro conocimiento. A través de investigaciones estructurales, se descubrió que NaCl @ AG con forma de canal recto era muy sensible al estiramiento, mientras que insignificante a la flexión y viceversa para una contraparte de resorte. Con la combinación de estructuras rectas y de resorte, se muestra que el robusto sensor portátil integrado en 3D (3D-IWS) posee excelentes capacidades de detección para diferenciaciones precisas in situ entre movimientos de flexión y estiramiento (es decir, factor de selectividad de 75 para señales de flexión / estiramiento en un ángulo de 97 °). Es el primer sensor selectivo de flexión / estiramiento que conocemos. Además, en este trabajo también se muestra una sensibilidad extremadamente mejorada para el estiramiento de gran alcance (factor de calibre de 17 al 500% de deformación). Los mecanismos de señal mejorada del 3D-IWS derivan tanto de las deformaciones microescaladas como nanoescaladas de AG.

Este trabajo abre una nueva estrategia para el uso de materiales fácilmente disponibles, de bajo costo, seguros y altamente biocompatibles, junto con la impresión 3D para sistemas de detección integrados y novedosos. Tales construcciones de detección personalizadas y designables serán especialmente importantes para dispositivos portátiles avanzados. En general, este trabajo será una adición al diseño y fabricación eficientes, económicos y ecológicos de sensores portátiles, que muestran aplicaciones prometedoras en sistemas de detección multifuncionales / selectivos para el futuro.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Acrilato de 2-carboxietilo (2-CEA), que contiene 900–1100 ppm 4-metoxifenol como inhibidor; diacrilato de polietilenglicol (PEGDA, Mw = 700 Da); óxido de difenil (2, 4, 6-trimetilbenzoil) fosfina (TPO); agarosa (tipo I, bajo EEO); cloruro de sodio (NaCl); metileno azul y rodamina B se obtuvieron de Sigma Aldrich. Todos los productos químicos fueron de grado analítico y se utilizaron sin más purificaciones.

2.2. Preparación y estudios de materiales basados en AG.

El NaCl saturado (aq) se preparó primero y se calentó a 97 °C. El porcentaje en peso de AG (1-% en peso de AG) (optimizado), luego se agregó al NaCl caliente (aq) y posteriormente se mezcló suavemente con un agitador magnético (97 °C, 30 min) hasta que la solución se volvió transparente. El caliente NaCl @ AG la solución se usó inmediatamente para inyección en moldeadores de elastómero o para escritura y moldeo. Se investigó la concentración de gel utilizando una jeringa de 1 ml equipada con una aguja mediante escritura manual en una superficie impresa 2-CEA. Propiedades de la interfaz de NaCl @ AG (sol) y 3D 2-CEA impresos se estudiaron mediante mediciones de ángulo de contacto utilizando un jeringa para inducir el NaCl @ AG (sol) sobre la superficie 2-CEA. AG puro la fibra para el estudio SEM se obtuvo liofilizando el AG dentro del canal de resorte impreso en 3D doblado con la fibra AG cuidadosamente retirada después. Color naranja, azul y rosa AG con fines ilustrativos se prepararon agregando respectivamente trazas de amarillo oca, azul de metileno y rodamina B durante la etapa de preparación, respectivamente (con una concentración total de colorante orgánico a ~ 1.25 ppm).

2.3. Preparación de elastómeros 2-CEA impresos en 3D

2-CEA se mezcló con PEGDA en una proporción de 96: 2% en peso (optimizado con la mejor combinación de resistencia y capacidad de estiramiento) y agitado hasta 24 h hasta que esté completamente mezclado. Luego se añadió 2% en peso de TPO seguido de 72 h de agitación en la oscuridad hasta que se obtuvo una mezcla transparente para impresión 3D. La impresora 3D en uso era Freeform-80DB3C Asiga Max; los modelos de diseños asistidos por computadora fueron preparados en Solidworks. El espesor de la capa se ajustó a 100 µm con un tiempo de irradiación de 8 s para la primera capa y 4,6 s para la siguiente.

2.4. Fabricación de sensores portátiles integrados y pruebas de rendimiento.

Se insertaron electrodos de Cu impresos en 3D [52] en dos extremos del canal de elastómero inmediatamente después de

la inyección de NaCl @ AG (sol). EL sensor preparado se dejó estabilizar a temperatura ambiente durante 1 h antes de las pruebas de rendimiento. El rendimiento de estiramiento y flexión fue probado usando nuestro probador de tracción personalizado a una tasa de deformación de 200 mm min⁻¹ bajo un voltaje aplicado de 1 V. Toda resistencia X. Su y col. Revista de Ingeniería Química 389 (2020) 124503 Se registraron 2 mediciones por KEITHLEY 2636B SYSTEM SourceMeter conectado a una computadora.

2.5. Caracterizaciones

Las pruebas de tracción se realizaron con las pruebas universales Lloyd Systems EZ-10. máquina de acuerdo con las normas ASTM para elastómeros. Se tomaron imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) usando SEM de la misión de campo Zeiss Supra 40. La transmitancia de luz se investigó utilizando Agilent Cary 7000 UV-VIS-NIR. Los experimentos de reología se realizaron utilizando el Discovery Hybrid Rheometer (TA Instruments) según los métodos de [13]. Las espectroscopias de impedancia electroquímica se realizaron utilizando Solatron 1260 conectado a una interfaz dieléctrica, Solatron 1296, para medir en el rango de frecuencia de 0.1 Hz a 1 MHz bajo un voltaje de amplitud constante de 0.1 V (raíz-media cuadrática). La voltamperometría de barrido lineal se realizó utilizando el potencióstato Bio-Logic VMP3 con electrodos de platino de caras paralelas a 1 cm de distancia.

3. DISEÑO MATERIAL Y ESTRUCTURAL.

3.1.1. Esquema de fabricación del sensor portátil integrado.

Primero presentamos el esquema de fabricación de un sensor que consta de nuestras piezas de NaCl @ AG, moldeador de elastómero impreso en 3D y electrodo de Cu impreso en 3D (electrodo 3DP-Cu). Los moldeadores de elastómero microcanalizados se imprimieron a través de DLP utilizando nuestro material 2-CEA desarrollado (Fig. 1, Paso I). Luego se introdujo NaCl @ AG (sol) mediante inyección de jeringa en el moldeador de elastómero. El NaCl @ AG y el moldeador de elastómero extensible juntos forman el sensor compuesto polimérico 3D, con el moldeador de elastómero que actúa como material no conductor para encapsular y aislar el conductor iónico NaCl @ AG incorporado (Fig. 1, paso II). Los electrodos 3DPCu se insertaron inmediatamente en el moldeador para permitir su unión con el NaCl @ AG gelificado (Fig. 1, paso III). Finalmente, después de la gelificación completa del conductor iónico, la estructura general puede dar como resultado un sensor corporal mediante el cual se pueden detectar y retroalimentar movimientos como el estiramiento y la flexión (Fig. 1, paso IV). Además, tanto el conductor iónico como el moldeador de elastómero se pueden recuperar mediante lavado con agua

caliente (95°C , ~ 15 min) debido al mecanismo de transición sol-gel termorreversible de AG (Fig. 1, paso V). En general, los sensores portátiles novedosos, eficientes, económicos y respetuosos con el medio ambiente con aplicaciones

prometedoras en sistemas de detección multifuncionales / selectivos se pueden lograr convenientemente a través de este método.

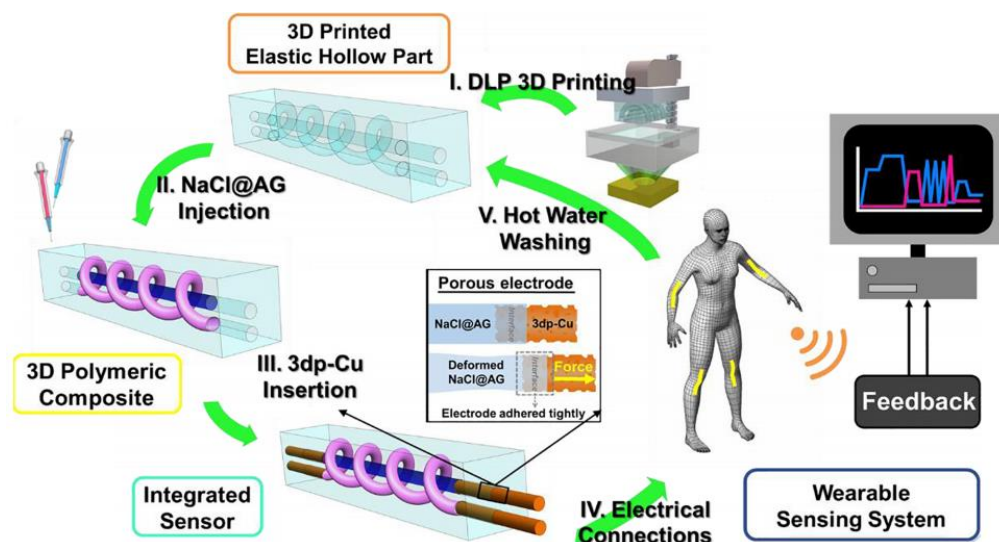


Fig. 1. Esquema de la fabricación del sensor portátil polimérico integrado en 3D.

3.1.2. Caracterización del conductor iónico basado en AG

Es de notar que AG tiene una convincente propiedad de transición sol-gel que es controlable por temperatura y también reversible térmicamente como se muestra esquemáticamente en la figura 2a. El AG (sol) se formará primero a temperaturas aceleradas de alrededor de 45°C . En dicho estado de sol, las cadenas de polisacáridos sufrirán cambios conformacionales de bobinas aleatorias a conjuntos de doble hélice que darán como resultado una solución coloidal clara y estable de AG [53]. Los iones o cualquier otro material soluble en agua se pueden introducir uniformemente durante este estado. Después de mantenerse a una temperatura más alta de $> 90^{\circ}\text{C}$ durante el envejecimiento, el sol se convertirá en un sólido AG (gel) tras la gelificación in situ cuando la temperatura baje. Por el contrario, el estado final del gel también puede transformarse de forma reversible al gel inicial mediante calentamiento a $\sim 95^{\circ}\text{C}$ con solo un corto período de tiempo requerido (~ 20 min). Esta propiedad intrínseca de transición de estado permite que AG sea una matriz prometedora para conductores iónicos fácilmente preparados, conformados y reciclados. Con consideraciones de AG (gel) para aplicaciones prácticas como conductor iónico para sensores portátiles en mente, se realizaron experimentos para la optimización de las concentraciones de gel para una integridad mecánica ideal y calidad de película (Fig. S1,2 Materiales complementarios). Se eligió 1-% en peso de AG como matriz adecuada para nuestro conductor iónico por su

procesabilidad e integridad estructural (Video S1, Materiales complementarios). Los experimentos de reología revelaron que la gelación tendrá lugar alrededor de 70.5 a 75.9°C (Fig. S3, Materiales suplementarios). La transparencia óptica de alrededor del 80% (Fig. S4, Materiales suplementarios) también se muestra incluso con NaCl saturado dopado en el interior, como se ilustra en la foto digital de la Fig. 2b. La microestructura del 1-% en peso de AG se ilustra mediante la imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) en el recuadro de la Fig. 2b, que revela su estructura nanoporosa interconectada que puede permitir la suspensión de solventes (agua) e iones (Na^{+} y Cl^{-}) para movilidad iónica. La integridad mecánica de la película con dopaje con NaCl después de un largo período de También se mantuvo un tiempo de alrededor de 24 h, como se muestra en la Fig. 2c. Se pueden cargar 100 g de peso en la película sobresaliente de NaCl @ AG sin signos de daños. Los métodos de impedancia electroquímica miden la conductividad para ser $\sim 7.86 \mu\text{Scm}^{-1}$ (Fig. S5, Materiales complementarios), comparándose favorablemente con los de otros trabajos reportados y, por lo tanto, ilustrando sus aplicaciones potenciales como conductores iónicos efectivos. Un ejemplo mostró que es lo suficientemente conductor como para actuar como un componente del circuito para encender LED a bajos voltajes (Fig. 2d y Video S2, Materiales complementarios). La estabilidad eléctrica a largo plazo de 18 h se mostró en la Fig. S6, Materiales suplementarios. En general, se ilustra que NaCl @ AG (1-% en peso) es un elemento sensor de elección ideal dada su biocompatibilidad, robustez y mucho éxito al usar el mecanismo de conducción iónica. [35,39,40].

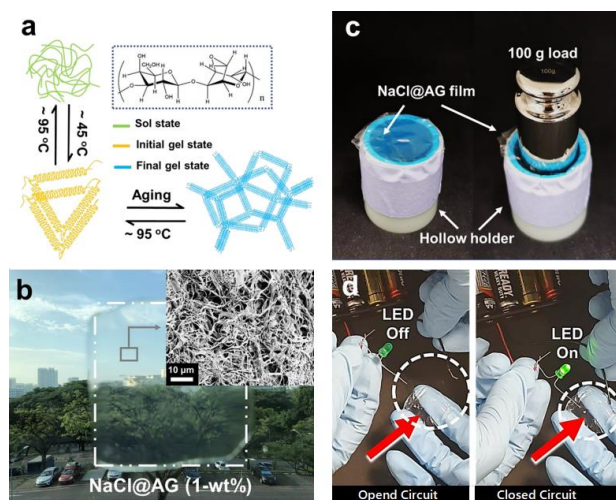


Fig. 2. a) Esquema de las transiciones sol-gel termo reversibles de AG en condiciones acuosas. b) transparencia óptica; la foto se toma a través de la película NaCl @ AG, el recuadro es una imagen SEM representativa del 1- en peso de AG. c) Alta integridad mecánica de la película NaCl @ AG (después de 24 h); demostrando que puede soportar 100 g de peso cargado sin signos de daños. d) película de NaCl @ AG como conductor flexible transparente; LED no encendido con circuito abierto (izquierda) y LED encendido al cerrar el circuito (derecha).

3.1.3. Comportamientos de la interfaz del conductor iónico con elastómero y electrodo impresos en 3D

NaCl @ AG (1- en peso) se utilizaría en las siguientes secciones como medios conductores con varias estructuras estere conformadas por el moldeador de elastómero 2-CEA impreso en 3D. Para aplicaciones prácticas, las interfaces del conductor iónico con matriz / sustratos y electrodos externos contribuyen significativamente a la estabilidad a largo plazo del sensor. A continuación exploramos los comportamientos interfaciales de NaCl @ AG (1- en peso) con elastómero 2-CEA impreso en 3D y electrodos de Cu microporosos en esta sección.

Para los requisitos de un elastómero altamente flexible y elástico Con libertades de diseño y propiedades de hidrofilia para una buena adhesión a NaCl @ AG, elegimos el elastómero basado en 2-CEA y lo fabricamos mediante impresión 3D DLP. El mecanismo de la impresión 3D se ilustra esquemáticamente en la figura 3a. Mediante la adición de diacrilato de polietilenglicol (PEGDA) como agente de reticulación y óxido de difenil (2, 4, 6 trimetilbenzoi) fosfina (TPO) como fotoiniciador, se han logrado excelentes cualidades parciales con una resolución fina de hasta ~ 50 μm y alta capacidad de estiramiento de hasta ~ 1050% de deformación para el elastómero 2-CEA tal como está impreso (Fig. S7, Materiales suplementarios).

La compatibilidad de NaCl @ AG con 2-CEA se ilustra a través de sus mediciones de ángulo de contacto (una gota de solución de NaCl @ AG en una superficie impresa de 2CEA) con un ángulo de contacto de ~ 45 ° observado (Fig. S8, Materiales complementarios). Esto implica que NaCl @ AG se adapte muy bien a los moldeadores de elastómero que se moldearán en varias estructuras 3D. También se investigó el

comportamiento interfacial dinámico, es decir, la adhesión adecuada, sin daños químicos o físicos inducidos, entre NaCl @ AG y 2-CEA durante las deformaciones del sensor. Con fines ilustrativos, se cargó una pieza grande de película de NaCl @ AG (~ 1 mm de espesor) en una pieza sólida de sustrato de elastómero 2-CEA impreso en 3D con superficie curva. Como se ve en la Fig. 3b, se demostró que la película se adhiere perfectamente a la superficie del elastómero sin desprendimiento ni daños a sí misma incluso en condiciones adversas de estiramiento, flexión y torsión (Video S3, Materiales complementarios). Esto implica que NaCl @ AG dentro del canal del moldeador de elastómero se ajustaba muy bien a las deformaciones del moldeador de elastómero externo, dando lugar a cambios de resistencia de las deformaciones como inferencia a los movimientos del cuerpo. La adhesión entre NaCl @ AG y electrodos externos puede ser fácil de lograr a través de su combinación durante el estado sol de AG conductor iónico cuando el AG aún es coloidal con fluidez razonable para cubrir completamente la superficie del electrodo. Proponemos que el enlace de hidrógeno entre el NaCl @ AG y la superficie del electrodo promueve también su adhesión interfacial. Como tal, adoptamos la idea de usar un electrodo que es poroso y rugoso para mejorar su área de superficie específica para "morder" físicamente el conductor iónico gelificado y unirse químicamente con él. Por lo tanto, se espera una conexión fuerte del electrodo por lo que el gel no se "deslizará" lejos del electrodo fácilmente incluso bajo deformaciones bruscas, en contraste con la de los electrodos lisos (mostrados esquemáticamente en la Fig. 3c). En base a esto, diseñamos y fabricamos electrodos de cobre microporosos personalizados (3DP-Cu) mediante la técnica de impresión 3D de escritura directa de tinta (DIW). La imagen SEM correspondiente de un electrodo 3DPCu se muestra en la Fig. 3d; con diámetros de poro promedio de alrededor de 20 μm . Luego, para verificar nuestra hipótesis, se llevaron a cabo pruebas de tracción para investigaciones sobre la fuerza requerida para el desprendimiento del electrodo. En aras de la conveniencia de la prueba y para permitir posibles comparaciones de NaCl @ AG con el de la solución de NaCl (NaCl (aq)), incorporamos el conductores dentro de un canal recto de elastómero 2-CEA (1 mm de diámetro) a través de inyección de jeringa; y selló el canal lleno con electrodos 3DP-Cu del mismo diámetro para insertarlos en 5 mm. Se llevaron a cabo pruebas de tracción con las crucetas fijadas cada una en los extremos del canal de elastómero y el electrodo (Fig. 3e). Se probaron cuatro combinaciones de conexión distintas: 1) Canal lleno con NaCl (aq) conectado con un electrodo de Cu liso (NaCl (aq) / Cu-Smooth); 2) Canal lleno de NaCl (aq) conectado con un electrodo Cu poroso 3DP (NaCl (aq) / 3DP-Cu); 3) Canal lleno de NaCl @ AG conectado con un electrodo de Cu liso (NaCl @ AG / Cu-Smooth); 4) Canal lleno de NaCl @ AG conectado con un electrodo Cu poroso 3DP (NaCl @ AG / 3DP-Cu). Los resultados de tensión-deformación son como se muestran en

la Fig. 3f, con propiedades adhesivas que aumentan de NaCl (aq) / Cu-Smooth y NaCl (aq) / 3DP-Cu (diferencias insignificantes) a NaCl @ AG / Cu-Smooth a NaCl @ AG / 3DP-Cu. Vale la pena señalar que la fuerza requerida para separar NaCl @ AG / Cu-Smooth es extremadamente alto en comparación con el uso de NaCl (aq), lo que demuestra la efectividad del uso de AG para la unión del electrodo, en lugar de usar la solución iónica directamente. La fuerza claramente más fuerte de los enlaces NaCl @ AG / 3DP-Cu en comparación con NaCl @ AG / Cu-Smooth a su vez demostró nuestra hipótesis para el efecto de un área de superficie específica más grande del electrodo. En particular, la fuerza de unión de NaCl @ AG / 3DP-Cu tiene un alto valor de 250 kPa, por lo que el sistema del sensor se estiró hasta un 800% de tensión antes de la separación del electrodo conductor. Nuestras propiedades adhesivas también se comparan para ser superiores a otros trabajos con sus valores reportados son inferiores a 10 kPa [27,54].

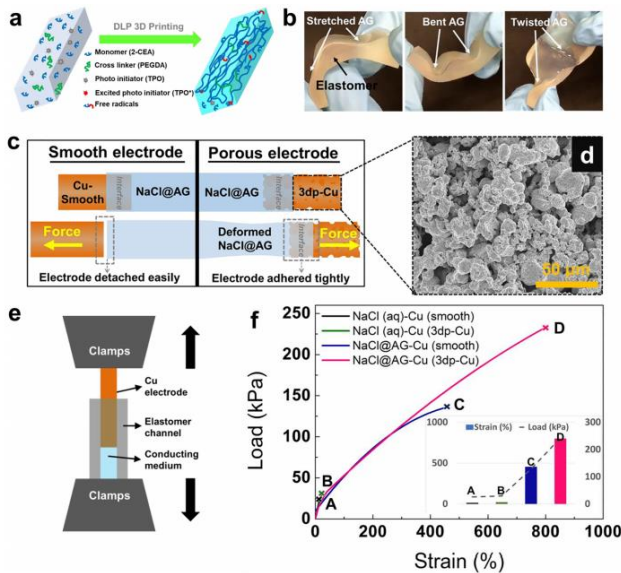


Fig. 3. a) Esquema de la fabricación de elastómero 2-CEA mediante impresión 3D DLP. b) Comportamientos dinámicos interfaciales de la película de NaCl @ AG sobre una superficie curva de elastómero 2-CEA tras deformaciones: estiramiento, doblado y torsión excelentes conformaciones observadas con película de NaCl @ AG adherida firmemente al elastómero. c) Mecanismos propuestos para el deslizamiento de un electrodo Cu poroso liso e impreso en 3D (3DP-Cu) del gel, que muestra la adhesión superior del electrodo poroso con el gel. d) Imagen SEM representativa de la superficie del electrodo Cu poroso impreso en 3D (3DP-Cu). e) Esquema de prueba de adhesión y f) los resultados correspondientes del estiramiento a la tracción de los electrodos del medio conductor, resumiendo el esfuerzo y la tensión para que los electrodos se separen de los medios conductores.

3.2. Detección del rendimiento y mecanismo de trabajo propuesto

A continuación, estudiamos los efectos estructurales a través de las respuestas de detección de NaCl @ AG inyectado en tres tipos de moldeadores de elastómero (con canales internos con un diámetro de 1 mm): 1D Recto (1D-St), 2D en forma de S (2D-Ss) y 3D Spring (3D-Sp) (Fig. 4a). Las medidas de interés de estiramiento y flexión se ilustran esquemáticamente en la Fig. 4b y se realizaron utilizando nuestro probador de tracción personalizado (Fig. S9,

Materiales suplementarios). Las señales de estiramiento se registraron en función de múltiples picos registrados a intervalos de 0 a 40% de deformación con su porcentaje promedio de cambio resistivo trazado. Del mismo modo, las señales de flexión se registraron en función de los ángulos (θ) calculados a partir del radio de curvatura del movimiento de la cruceta hacia abajo (detallado en la Fig. S10, Materiales suplementarios). Los resultados de las pruebas se muestran en la Fig. S11, Materiales complementarios. En términos de estiramiento, 1D-St mostró la sensibilidad más alta con $\Delta R / R_0 \approx 105\%$ máximo para el estiramiento de rango pequeño (0–40%). El 1DSt a su vez mostró una pobre respuesta hacia la flexión con $\Delta R / R_0$ en el ángulo máximo probado de $\sim 97^\circ$ para ser aproximadamente solo el 2%. Los resultados han demostrado que el 1D-St puede usarse como un sensor de estiramiento dadas las señales insignificantes que surgieron de la flexión. Para el canal 2D-Ss, la sensibilidad al estiramiento se redujo ($\Delta R / R_0 \approx 60\%$ a una tensión del 40%) en comparación con 1D-St, mientras que la estructura mostró más sensibilidad a la flexión. 3D-Sp ha obtenido un resultado revelador ya que mostró una señal casi insignificante debido al estiramiento de pequeño rango mientras que es muy sensible a la flexión con una señal grande de $\Delta R / R_0 \approx 35\%$ a $\sim 97^\circ$. Este resultado muestra que el 3D-Sp es un prometedor sensor de flexión pura que luego puede participar en los sistemas de detección selectiva.

Como se ilustra esquemáticamente en la figura 4b, la aplicación de fuerzas externas conducirá a un cambio estructural microescalado en el medio conductor a través de deformaciones del moldeador externo de elastómero. Además, para el conductor iónico NaCl @ AG, también existen deformaciones nanoescaladas de la estructura porosa intrínseca interconectada, lo que proporciona un "efecto de segundo canal" para la mejora de la señal (Fig. 4c). Al ser un conductor iónico, bajo un voltaje externo aplicado, el Na⁺ cargado positivamente se moverá hacia el electrodo negativo y el Cl[−] cargado negativamente se moverá hacia el electrodo positivo. A continuación, se generará corriente, basada en las difusiones iónicas de iones Na⁺ y Cl[−]. Basado en las leyes de difusión dadas por $D = kT / 6\pi\eta r$, por lo que r y η se refieren al radio de las especies difusoras y la viscosidad del medio respectivamente; especulamos que D se reducirá para los iones Na⁺ y Cl[−] tras la deformación dado el aumento relativo de r y η . El aumento de r se debe a los poros de tamaño relativamente más pequeño, mientras que los tamaños iónicos son constantes y el aumento de η se debe al medio más denso de la red AG más compacta. Como tal, la conductividad se reduciría de su proporción directa al coeficiente de difusión dado por $\sigma = e n D / k T$. Para probar nuestra hipótesis, también preparamos una configuración de control utilizando NaCl (aq) como medio conductor en el canal de conformación de elastómero (en lugar de usar NaCl @ AG).

Para el canal recto, las imágenes antes y después del estiramiento son mostrados en la Fig. 4d1,2. De $R = (\rho L) / A$, podríamos esperar que R esté relacionado a L / A , por lo que L se refiere a la longitud y A al área de la sección transversal del conductor. Dada una relación cercana al 0.5 Poisson del elastómero, cualquier cambio en la geometría conducirá a un grado diferente de L vs. A debido al volumen constante ($L \times A$). El $\Delta R / R_0$ registrado en general sigue la tendencia de los cálculos mencionados anteriormente y el uso de NaCl (aq), aunque con mejores valores (Fig. S12, Materiales complementarios) que pueden atribuirse a la estructura nanoporosa interconectada AG. La Fig. S13a, Materiales suplementarios, no muestra cambios notables en el canal recto después de la flexión y, como se esperaba, acompañado de cambios muy pequeños en $\Delta R / R_0$.

Para el 3D-Sp, no hubo cambios notables en el canal sección transversal para deformación de rango pequeño hasta 40% (Fig. S13b, Materiales complementarios); como se esperaba dado el pequeño cambio de resistencia dentro del estiramiento de rango pequeño. En contraste, se observaron cambios transversales obvios al doblar, con una reducción en la curvatura interna y una ligera expansión en la externa (Fig. 4e1,2). Según los cálculos detallados en la Fig. S14, Materiales suplementarios, no debería haber cambios significativos para $\Delta R / R_0$ dado dicho cambio geométrico. De hecho, cuando usamos NaCl (aq) como medio conductor, no se observaron cambios notables en la resistencia; solo se observaron cambios significativos de resistencia cuando estuvo involucrado AG. Estos resultados implican que el gran cambio en la resistencia del 3D-Sp después de la flexión debe estar asociado con posibles cambios estructurales a escala nanométrica del conductor iónico basado en AG.

Para verificar el efecto estructural a nanoescala originado en el AG, realizamos un estudio sobre un extracto de AG liofilizado en 3D-Sp que se deformaba según la forma del canal bajo flexión. Como se observa en la Fig. 4f, la parte inferior de la fibra que corresponde a la región encogida (curvatura interna del canal 3D-Sp doblado), muestra ser mucho más estrecha que la de la región superior no deformada. Una mirada cerrada revela que la región deformada está muy comprimida y, como tal, arrugada. Sus secciones transversales a su vez revelan diferencias aparentes en términos de tamaño de poro; El tamaño de poro de la región deformada parece ser generalmente mucho más pequeño que el de la región no deformada. Es discernible que bajo una fuerza de compresión aplicada, la microestructura de gel poroso se densificará y, como tal, los poros se contraerán [55]. Esto contribuye a aumentar la resistencia para que los iones Na^+ y Cl^- se difundan y, como tal, conduce a cambios resistivos mejorados y, por lo tanto, a la sensibilidad del sensor. Los hallazgos son consistentes con nuestro mecanismo propuesto de los efectos estructurales nanoescalados como se mencionó anteriormente. Para visualizar directamente el efecto de contracción de poros en

las difusiones de iones y, por lo tanto, la resistividad, realizamos polarizaciones de voltamperometría de barrido lineal en NaCl (aq), NaCl @ AG (0,75% en peso) y NaCl @ AG (1% en peso). Como se resume en la Fig. S15, Materiales complementarios, la resistencia eléctrica aumenta de NaCl (aq) a NaCl @ AG (0.75% en peso) a NaCl @ AG (1% en peso), lo que implica el aumento de la resistividad con una reducción del tamaño de poro entre redes (NaCl (aq) es un estado líquido sin poros). Además, el rendimiento superior de NaCl @ AG (1% en peso) que se atribuye al mecanismo de contracción de poros también se demostró mediante una prueba de prensado en una película de NaCl @ AG (1% en peso) (Fig. S16, Materiales suplementarios), que respalda nuestra hipótesis. Todos estos estudios proporcionan una prueba del mecanismo de mejora de la señal mediante el uso de un medio conductor basado en AG en el sistema de detección.

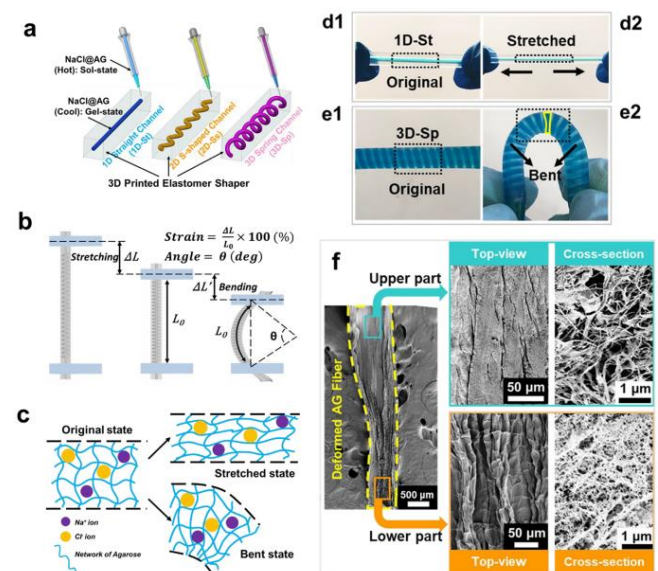


Fig. 4. a) Ilustración de los sensores portátiles canalizados 1D Rectos (1D-St), 2D en forma de S (2D-Ss) y 3D Spring (3D-Sp). b) Esquema de las definiciones de estiramiento y flexión utilizadas en este trabajo. c) Esquema de las deformaciones micro y nanoescaladas del NaCl @ AG dentro del moldeador de elastómero canalizado. Imágenes digitales de las deformaciones macroescaladas del moldeador de elastómero en d1,2) estiramiento y e1,2) flexión, revelando un área de sección transversal reducida del canal. f) Imágenes SEM de una fibra AG liofilizada extraída del canal doblado (parte con contorno amarillo en e2): las inserciones revelan la apariencia de la vista superior y la sección transversal de AG en la parte superior sin deformar y la parte inferior doblada.

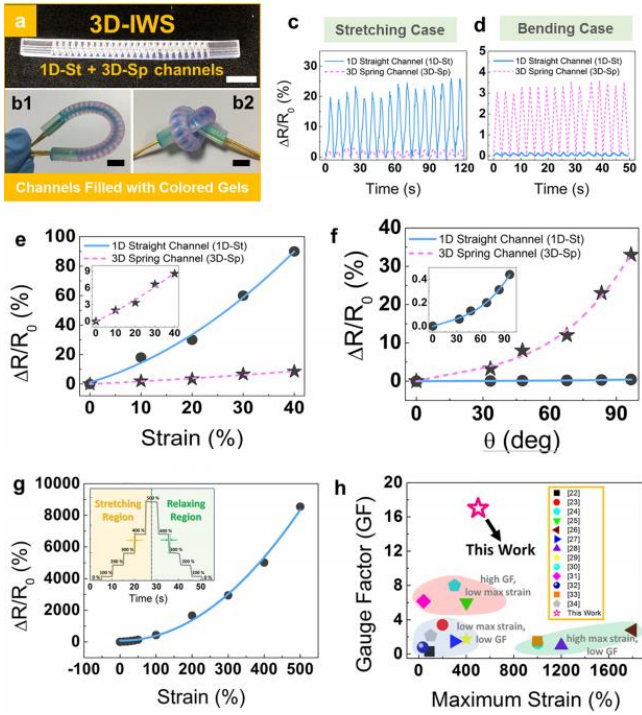


Fig. 5. Imágenes digitales de a) el moldeador de elastómero tal como está impreso para 3D-IWS (sin NaCl @ AG); con NaCl @ AG coloreado dentro de canales que ilustran las flexibilidades retenidas para b1) flexión y b2) casos de anudado. Las barras de escala en a, b corresponden a 10 mm. Gráfico de cambios resistivos porcentuales cíclicos para c) 15% de deformación y d) flexión de 30 °, que ilustra diferencias de señal significativas para los dos canales y, por lo tanto, la selectividad de flexión / estiramiento. Gráfico de cambios resistivos porcentuales del 3D-IWS para sus canales 1D-St y 3D-Sp bajo e) estiramiento y f) flexión. g) Gráfico de porcentaje de cambios resistivos del canal 1D-St del 3D-IWS bajo tensión de gran alcance. El recuadro ilustra un gráfico paso a paso para un conjunto de deformación {0, 100, 200, 300, 400, 500, 400, 300, 200, 100, 0%}. h) Cuadro resumen del factor de calibre y la deformación máxima alcanzable, incluidos los valores obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura. Las referencias están en el recuadro de h.

3.3. Sensor portátil integrado 3D (3D-IWS)

3.3.1 Estudio de rendimiento estándar de 3D-IWS

Aprovechando la señal dominada de estiramiento y flexión de cambios de 1D-St y 3D-Sp respectivamente, luego combinamos los dos en el mismo moldeador de elastómero con un sensor portátil integrado 3D (3DIWS). El diseño del moldeador de elastómero consiste en el 3D-Sp enrollado concéntricamente alrededor del canal 1D-St con las mismas dimensiones del sensor mantenidas como se mencionó en la sección anterior. La imagen digital del moldeador de elastómero (sin relleno) es como se muestra en la Fig. 5a. Sus imágenes deformadas correspondientes se muestran en la Fig. S17, Materiales suplementarios; las observaciones son las mismas que las observadas en la Fig. 4d, e para los moldeadores de un solo canal. 3D-IWS demuestra excelentes flexibilidades incluso con NaCl @ AG dentro de ambos canales (NaCl @ AG dentro de 1D-St y 3D-Sp fueron teñidos de azul y rosa respectivamente para mayor claridad) (Fig. 5b1,2). Como ilustración de las capacidades de detección dual del 3D-IWS, mostramos las colecciones de señales

simultáneas de dos casos bajo muy baja tensión y baja flexión: en primer lugar, un caso de tensión del 15% (Fig. 5c) y, en segundo lugar, un caso de flexión de 30 ° (Fig. 5d) usando la configuración de prueba. Como se muestra, se pueden observar picos regulares y distinguidos con grandes diferencias en las intensidades de los picos, incluso en el caso de baja fidelidad, lo que confirma las diferencias entre las capacidades de detección de los dos canales en los dos escenarios diferentes. El 3D-IWS también demostró ser altamente estable y robusto de una repetición de 500 ciclos continuos con pequeñas variaciones mostradas para las señales a lo largo (Fig. S18, Materiales suplementarios). Al igual que los experimentos de moldeador de elastómero de canal único, el los cambios resistivos promedio con respecto al estiramiento y la flexión son los representados en la Fig. 5e, f para el 3D-IWS, respectivamente. Las tendencias concuerdan bien con las de los canales individuales con 1D-St y 3D-Sp. teniendo sensibilidades dominantes para estirarse y doblarse por separado, y una señal insignificante viceversa. Para cuantificar el desempeño de nuestro capacidades de diferenciación de estiramiento y flexión, definimos un nuevo cantidad denominada factor de selectividad, dada por la relación del superior señal sobre la señal inferior medida bajo la misma tensión o ángulo de flexión. Cuantifica el dominio de la señal superior y el margen de error contribuido por la señal inferior no deseada. Para el caso de estiramiento puro, para una tensión de {10, 20, 30, 40%}, selectividad los factores de estiramiento / flexión se aproximan en {9, 9, 9, 10.5} respectivamente. A su vez para el caso de flexión pura, para θ de {33.3, 47.7, 67.7, 83.3, 97 °}, los factores de selectividad de flexión / estiramiento son aproximados por {54, 61, 60, 74, 75} respectivamente. Como se muestra, los valores de selectividad son muy alto, especialmente para el caso de flexión y, por lo tanto, las prestaciones diferenciadoras de señal de nuestro 3D-IWS son muy prometedoras. Además de las capacidades de diferenciación de señal, nuestro 3D-IWS también posee capacidades superiores de detección de tensión de gran alcance con excelentes sensibilidades. Los cambios de señal del canal 1D-St en el 3D-IWS con una gran deformación de hasta el 500% se representan en la figura 5g. La curva generalmente sigue la misma tendencia ascendente que se detalla en la Fig. S12, Materiales suplementarios; sin embargo, a diferencia del estiramiento de rango pequeño, los valores de $\Delta R / R_0$ aumentan a una tasa más alta para cepas grandes. Tal diferencia se debería al efecto microestructural del AG poroso como se describe en la sección anterior. Como tal, a una deformación de 500%, el $\Delta R / R_0$ medido corresponde a un valor alto de 8549%, lo que constituye un factor de calibre extremadamente grande de ~ 17. El factor de calibre es una medida de sensibilidad y se define mediante la siguiente ecuación como: $GF = \Delta R / R_0$ por el cual ϵ se refiere a la deformación, ΔR como el cambio de resistencia en esa deformación particular y R_0 como la resistencia no deformada. El recuadro muestra una gráfica gradual del

porcentaje de cambio resistivo para un conjunto de deformación {0, 100, 200, 300, 400, 500, 400, 300, 200, 100, 0%}. El resultado revela las respuestas de detección extremadamente altas (tiempos de respuesta promedio de 0.19 y 0.28 s para el estiramiento y la relajación, respectivamente) y la capacidad de recuperación del 3D-IWS a través de la resistencia retenida. La figura 5h muestra un resumen de los factores de calibre informados actualmente frente al máximo X. Su, et al. Chemical Engineering Journal 389 (2020) 1245038 cepas alcanzables con nuestros valores informados incluidos. Nuestro sensor 3D-IWS muestra una comparación favorable en términos de una excelente combinación de factor de alto calibre y gran esfuerzo máximo alcanzable. El rendimiento superior se deriva principalmente de la alta capacidad de estiramiento lograda a partir del compuesto polimérico 3D y las altas sensibilidades de la AG cambios estructurales porosos. Además, se debe tener en cuenta que no se produjeron discontinuidades por fracturas o roturas en el NaCl @ AG (Fig. S19, Materiales suplementarios). La señal cambia, por lo tanto, se midieron soley en función de los micro y mecanismos nanoestructurales.

3.3.2. Aplicación en la vida real y demostración de 3D-IWS

Pasando de las condiciones de prueba estándar, a continuación, damos una demostración del sensor de trabajo a través de movimientos básicos del cuerpo con él conectado a partes relevantes del cuerpo humano. Los circuitos I y II representan las colecciones de datos de los canales 1D-St y 3D-Sp de 3D-IWS respectivamente, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 6a. Como una clara demostración de la necesidad de diferenciar entre las señales de flexión y estiramiento, recurrimos al ejemplo de un movimiento corporal común: el rizo del brazo. Dada la bisagra y el grosor finito del brazo, se propone que no solo se doble cuando el brazo está curvado, sino que también puede existir cierto grado de estiramiento al mismo tiempo. El 3D-IWS se unió a dos posiciones: el radio y las ubicaciones del cúbito (según la proximidad del hueso) del brazo, como se ilustra en la figura 6b1. Las colecciones de las señales en tiempo real son como se ilustra en la figura 6b2,3. Para la posición del radio (Fig. 6b2), se muestra que las señales del circuito I son casi estacionarias sin importar el estado del brazo, lo que representa que no ocurrió un estiramiento obvio en tal situación; El circuito II mostró señales claras bajo diferentes estados de brazo ($\Delta R / R_0 \sim 13\%$ para el estado ii (corresponde a una flexión de 45°) y $\sim 30\%$ para el estado iii (corresponde a una flexión de 90°). Sin embargo, para la posición del cúbito (Fig. 6b3), el circuito I devolvió señales claras esta vez con $\Delta R \sim 30\%$ para el estado ii y $\sim 70\%$ para el estado iii; El circuito II mostró casi las mismas señales en estados de brazo específicos que

las de la posición del radio. Por tal demostración, se indica que en el cúbito la posición del brazo había estado expuesta a estiramientos durante la flexión del brazo, por ejemplo, $\sim 17\%$ de tensión para flexión de 45° y $\sim 35\%$ para flexión de 90° . Esto contrasta con varios trabajos para los que se utilizaron las señales de estiramiento para detectar la flexión, ya que no habría sido posible diferenciar entre los estados de las posiciones en función de los mecanismos de detección de los sensores 2D fabricados tradicionalmente (como se mencionó anteriormente) en la introducción). A continuación, mostramos una aplicación del sensor en un realizado ejercicio de calentamiento del brazo. El sensor se conectó a la región del brazo lateral de un voluntario humano y los cambios de señal se registraron en ciclos repetitivos de diferentes extensiones de estiramiento lateral y relajación del brazo hacia el cuerpo (se muestra esquemáticamente en la figura 6c1). Tras el estiramiento como se ilustra en la Fig. 6c2, observamos $\Delta R / R_0$ de alrededor de 7 y 18%, correspondiente al circuito I. Como tal, podemos inferir que se estaba produciendo un conjunto de estiramiento de 5 y 10% para esta región. En una nota al margen, dado el escenario de estiramiento puro, se registraron señales insignificantes en el circuito II. Por el contrario, para el escenario de descenso del brazo, se demostró que el ΔR registrado del Circuito II era de aproximadamente 10 y 20%, correspondiente a un conjunto de flexión de alrededor de 60° y 80° respectivamente (Fig. 6c3). De manera similar, se registraron lecturas insignificantes en el Circuito I. Las señales analizadas anteriormente en la Fig. 6.

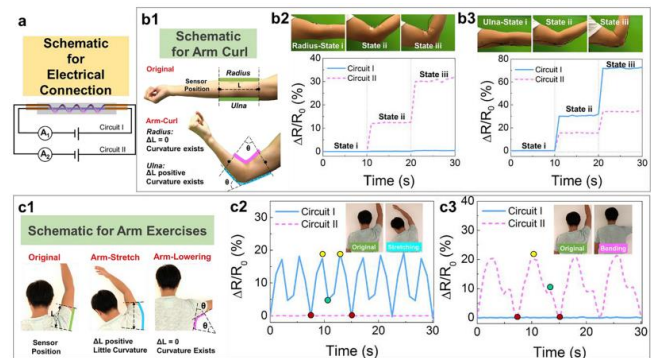


Fig. 6. a) Esquema de la circuitería de un 3D-IWS en funcionamiento. Detección en tiempo real a través de 3D-IWS para movimientos de flexión del brazo: b1) esquema de las ubicaciones de movimiento y sensor; Gráfico continuo de cambios resistivos porcentuales para el movimiento de curvatura del brazo para el sensor conectado a b2) radio y b3) ubicaciones del cúbito del brazo. Las imágenes digitales insertadas corresponden a los estados de movimiento i, ii y iii. Detección en tiempo real a través de 3D-IWS para un ejercicio de brazo: c1) esquema de movimientos y ubicación del sensor; Gráfico de cambios resistivos de porcentaje cíclico para c2) estiramiento del brazo y c3) descenso del brazo (hacia el cuerpo). (Círculo rojo: estado original; círculo verde: bajo grado de movimiento; círculo amarillo: alto grado de movimiento).

4. CONCLUSIONES

En resumen, este trabajo presentó un nuevo sensor portátil integrado basado en la combinación de un conductor iónico biocompatible basado en AG, moldeador de elastómero impreso en 3D y electrodo de Cu microporoso. NaCl @ AG basado en NaCl saturado dopado en 1-% en peso de AG posee la mejor combinación de conductividad eléctrica, estabilidad, flexibilidad, robustez mecánica y facilidad de fabricación. El electrodo de Cu poroso impreso en 3D también se introdujo para una unión mejorada con el sensor en sí con fuerzas de unión física lateral mejoradas, lo que proporciona excelentes fuerzas de unión electrodo-sensor de hasta 250 kPa. También se imprimió con éxito un elastómero basado en 2-CEA en 3D con excelentes características finas que se pueden obtener como moldeador 3D para el relleno del relleno conductor de NaCl @ AG. Se descubrió que un canal recto es altamente sensible a las señales de estiramiento con señales de flexión insignificantes, mientras que viceversa para un canal de resorte. Mediante la combinación de un canal recto y un resorte, fabricamos un sensor integrado (3D-IWS) que posee un factor de alto calibre de ~ 17 hasta una deformación de 500% y una selectividad de 75 para señales de flexión / estiramiento en un ángulo de flexión de 97 °. Con ambos canales, el sensor también puede retroalimentar con precisión el movimiento de entrada, es decir, permite la diferenciación de los movimientos de estiramiento y flexión. Rendimiento de detección mejorado, es decir, alta sensibilidad y extraordinaria selectividad, derivada de mecanismos basados en la combinación jerárquica única de la estructura AG nano-porosa interconectada y la deformación microescalada de sus estructuras estereofónicas conformadas por nuestro moldeador de elastómero personalizado. En resumen, esta investigación presenta un novedoso conductor iónico basado en AG y su conformación 3D a través del moldeador de elastómero diseñado para la construcción integrada del sensor portátil. Se cree que es una adición prometedora a los campos de la detección integrada / selectiva para el futuro.

Apéndice a datos suplementarios

Los datos complementarios de este artículo se pueden encontrar en línea en:

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124503>.

Referencias

- [1] M. Park, Y.J. Park, X. Chen, Y.K. Park, M.S. Kim, J.H. Ahn, MoS₂-based tactile sensor for electronic skin applications, *Adv. Mater.* 28 (2016) 2556–2562.
- [2] L. Li, Y. Bai, L. Li, S. Wang, T. Zhang, A superhydrophobic smart coating for flexible and wearable sensing electronics, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1702517.
- [3] C. Li, S. Cong, Z. Tian, Y. Song, L. Yu, C. Lu, Y. Shao, J. Li, G. Zou, M.H. Rummeli, Flexible perovskite solar cell-driven photo-rechargeable lithium-ion capacitor for self-powered wearable strain sensors, *Nano Energy* 60 (2019) 247–256.
- [4] D. Chung, Structural health monitoring by electrical resistance measurement, *Smart Mater. Struct.* 10 (2001) 624.
- [5] M. Stoppa, A. Chiolerio, Wearable electronics and smart textiles: a critical review, *Sensors* 14 (2014) 11957–11992.
- [6] K. Tian, J. Bae, S.E. Bakarich, C. Yang, R.D. Gately, G.M. Spinks M., in: *het Panhuis, Z. Suo, J.J. Vlassak, 3D printing of transparent and conductive heterogeneous hydrogel-elastomer systems*, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1604827.
- [7] M. Abshirini, M. Charara, Y. Liu, M. Saha, M.C. Altan, 3D printing of highly stretchable strain sensors based on carbon nanotube nanocomposites, *Adv. Eng. Mater.* 20 (2018) 1800425.
- [8] M. Amjadi, A. Pichitpajongkit, S. Lee, S. Ryu, I. Park, Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite, *ACS Nano* 8 (2014) 5154–5163.
- [9] J.U. Lind, T.A. Busbee, A.D. Valentine, F.S. Pasqualini, H. Yuan, M. Yadid, S.-J. Park, A. Kotikian, A.P. Nesmith, P.H. Campbell, Instrumented cardiac microphysiological devices via multimaterial three-dimensional printing, *Nat. Mater.* 16 (2017) 303.
- [10] J. Christ, N. Aliheidari, P. Pötschke, A. Ameli, Bidirectional and stretchable piezoresistive sensors enabled by multimaterial 3D printing of carbon nanotube/ thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymers* 11 (2019) 11.
- [11] J.F. Christ, N. Aliheidari, A. Ameli, P. Pötschke, 3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Mater. Des.* 131 (2017) 394–401.
- [12] F. Zhu, J. Lin, Z.L. Wu, S. Qu, J. Yin, J. Qian, Q. Zheng, Tough and conductive hybrid hydrogels enabling facile patterning, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 13685–13692.
- [13] S. Liu, L. Li, Ultrastretchable and self-healing double-network hydrogel for 3D printing and strain sensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 26429–26437.
- [14] Y. Han, W.F. Lu, Structural design of wearable electronics suitable for highly stretched joint areas, *Smart Mater. Struct.* 27 (2018) 105042.
- [15] S. Ryu, P. Lee, J.B. Chou, R. Xu, R. Zhao, A.J. Hart, S.-G. Kim, Extremely elastic wearable carbon nanotube fiber strain sensor for monitoring of human motion, *ACS Nano* 9 (2015) 5929–5936.
- [16] X. Su, X. Li, C.Y.A. Ong, T.S. Herng, Y. Wang, E. Peng, J. Ding, Metallization of 3D printed polymers and their application as a fully functional water-splitting system, *Adv. Sci.* 6 (2019) 1801670.

- [17] M.S. Sarwar, Y. Dobashi, C. Preston, J.K. Wyss, S. Mirabbasi, J.D.W. Madden, Bend, stretch, and touch: locating a finger on an actively deformed transparent sensor array, *Sci. Adv.* 3 (2017) e1602200.
- [18] H. Peng, Y. Xin, J. Xu, H. Liu, J. Zhang, Ultra-stretchable hydrogels with reactive liquid metals as asymmetric force-sensors, *Mater. Horiz.* 6 (2019) 618–625.
- [19] Q. Li, J. Li, D. Tran, C. Luo, Y. Gao, C. Yu, F. Xuan, Engineering of carbon nanotube/ polydimethylsiloxane nanocomposites with enhanced sensitivity for wearable motion sensors, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 11092–11099.
- [20] X. Liang, T. Zhao, W. Jiang, X. Yu, Y. Hu, P. Zhu, H. Zheng, R. Sun, C.-P. Wong, Highly transparent triboelectric nanogenerator utilizing in-situ chemically welded silver nanowire network as electrode for mechanical energy harvesting and body motion monitoring, *Nano Energy* 59 (2019) 508–516.
- [21] S. Silva, E.M. Costa, S. Vicente, M. Veiga, C. Calhau, R.M. Morais, M.E. Pintado, DNA agarose gel electrophoresis for antioxidant analysis: development of a quantitative approach for phenolic extracts, *Food Chem.* 233 (2017) 45–51.
- [22] R. Tong, G. Chen, D. Pan, H. Qi, R.A. Li, J. Tian, F. Lu, M. He, Highly stretchable and compressible cellulose ionic hydrogels for flexible strain sensors, *Biomacromolecules* (2019).
- [23] X. Hu, X.-X. Xia, S.-C. Huang, Z.-G. Qian, Development of adhesive and conductive resilin-based hydrogels for wearable sensors, *Biomacromolecules* (2019).
- [24] Q. Zhang, X. Liu, L. Duan, G. Gao, Ultra-stretchable wearable strain sensors based on skin-inspired adhesive, tough and conductive hydrogels, *Chem. Eng. J.* 365 (2019) 10–19.
- [25] J. Wu, Z. Wu, X. Lu, S. Han, B.-R. Yang, X. Gui, K. Tao, J. Miao, C. Liu, Ultrastretchable and stable strain sensors based on antifreezing and self-healing ionic organohydrogels for human motion monitoring, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 9405–9414.
- [26] X. Zhang, N. Sheng, L. Wang, Y. Tan, C. Liu, Y. Xia, Z. Nie, K. Sui, Supramolecular nanofibrillar hydrogels as highly stretchable, elastic and sensitive ionic sensors, *Mater. Horiz.* 6 (2019) 326–333.
- [27] Z. Wang, J. Chen, L. Wang, G. Gao, Y. Zhou, R. Wang, T. Xu, J. Yin, J. Fu, Flexible and wearable strain sensors based on tough and self-adhesive ion conducting hydrogels, *J. Mater. Chem. B* 7 (2019) 24–29.
- [28] Z. Wang, H. Zhou, J. Lai, B. Yan, H. Liu, X. Jin, A. Ma, G. Zhang, W. Zhao, W. Chen, Extremely stretchable and electrically conductive hydrogels with dually synergistic networks for wearable strain sensors, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 9200–9207.
- [29] R. Chen, X. Xu, D. Yu, C. Xiao, M. Liu, J. Huang, T. Mao, C. Zheng, Z. Wang, X. Wu, Table 1 Summary of the signal collections from circuit I and II for various human body motions. Location of Sensor State of Motion Circuit I ($\Delta R/R_0$, %) Circuit II ($\Delta R/R_0$, %) Stretching (strain, %) Bending (curvature, $^\circ$) Radius position of arm Radius-State i 0 0 0 0 (Figure 9b2) Radius-State ii $\sim 0 \sim 13 \sim 0 \sim 45$ Radius-State iii $\sim 0 \sim 30 \sim 0 \sim 90$ Ulna position of arm Ulna-State i 0 0 0 0 (Figure 9b3) Ulna-State ii $\sim 30 \sim 17 \sim 17 \sim 45$ Ulna-State iii $\sim 70 \sim 33 \sim 35 \sim 90$ Side position of arm Original 0 0 0 0 (Figure 9c2) Low degree of stretching $\sim 7 \sim 0 \sim 5 \sim 0$ High degree of stretching $\sim 18 \sim 0 \sim 10 \sim 0$ Side position of arm Original 0 0 0 0 (Figure 9c3) Low degree of lowering $\sim 0 \sim 10 \sim 0 \sim 60$ High degree of lowering $\sim 0 \sim 20 \sim 0 \sim 80$ X. Su, et al. *Chemical Engineering Journal* 389 (2020) 124503 10 Highly stretchable and fatigue resistant hydrogels with low Young's modulus as transparent and flexible strain sensors, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 11193–11201.
- [30] X. Jing, H.-Y. Mi, Y.-J. Lin, E. Enriquez, X.-F. Peng, L.-S. Turng, Highly stretchable and biocompatible strain sensors based on mussel-inspired super-adhesive selfhealing hydrogels for human motion monitoring, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 20897–20909.
- [31] H.W. Kim, T.Y. Kim, H.K. Park, I. You, J. Kwak, J.C. Kim, H. Hwang, H.S. Kim, U. Jeong, Hygroscopic auxetic on-skin sensors for easy-to-handle repeated daily use, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 40141–40148.
- [32] J. Hou, M. Liu, H. Zhang, Y. Song, X. Jiang, A. Yu, L. Jiang, B. Su, Healable green hydrogen bonded networks for circuit repair, wearable sensor and flexible electronic devices, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 13138–13144.
- [33] G. Cai, J. Wang, K. Qian, J. Chen, S. Li, P.S. Lee, Extremely stretchable strain sensors based on conductive self-healing dynamic cross-links hydrogels for human-motion detection, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600190.
- [34] C. Hu, Y. Zhang, X. Wang, L. Xing, L. Shi, R. Ran, Stable, strain-sensitive conductive hydrogel with antifreezing capability, remoldability, and reusability, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 44000–44010.
- [35] L. Shi, T. Zhu, G. Gao, X. Zhang, W. Wei, W. Liu, S. Ding, Highly stretchable and transparent ionic conducting elastomers, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2630.
- [36] S. Liu, A.K. Bastola, L. Li, A 3D printable and mechanically robust hydrogel based on alginate and graphene oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 41473–41481.
- [37] H. Li, C. Tan, L. Li, Review of 3D printable hydrogels and constructs, *Mater. Des.* 159 (2018) 20–38.
- [38] J. Zeng, M. Li, A. Liu, F. Feng, T. Zeng, W. Duan, M. Li, M. Gong, C.Y. Wen, Y. Yin, Au/AgI dimeric nanoparticles for highly selective and sensitive colorimetric detection of hydrogen sulfide, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1800515.
- [39] S. Zhao, P. Tseng, J. Grasman, Y. Wang, W. Li, B. Napier, B. Yavuz, Y. Chen, L. Howell, J. Rincon, Programmable Hydrogel Ionic Circuits for Biologically Matched Electronic Interfaces, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1800598.
- [40] C.-C. Kim, H.-H. Lee, K.H. Oh, J.-Y. Sun, Highly stretchable, transparent ionic touch panel, *Science* 353 (2016) 682–687.
- [41] S.Z. Guo, K. Qiu, F. Meng, S.H. Park, M.C. McAlpine, 3D printed stretchable tactile sensors, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1701218.
- [42] S.H. Park, R. Su, J. Jeong, S.Z. Guo, K. Qiu, D. Joung, F. Meng, M.C. McAlpine, 3D printed polymer photodetectors, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1803980.
- [43] Q. Zhang, F. Zhang, X. Xu, C. Zhou, D. Lin, Three-dimensional printing hollow polymer template-mediated graphene lattices with tailorable architectures and multifunctional properties, *ACS Nano* 12 (2018) 1096–1106.
- [44] D. Lei, Y. Yang, Z. Liu, S. Chen, B. Song, A. Shen, B. Yang, S. Li, Z. Yuan, Q. Qi, A general strategy of 3D printing thermosets for diverse applications, *Mater. Horiz.* 6 (2019) 394–404.
- [45] A.K. Au, W. Huynh, L.F. Horowitz, A. Folch, 3D-printed microfluidics, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 3862–3881.
- [46] R.L. Truby, J.A. Lewis, Printing soft matter in three dimensions, *Nature* 540 (2016) 371.
- [47] N. Zhou, Y. Bekenstein, C.N. Eisler, D. Zhang, A.M. Schwartzberg, P. Yang, A.P. Alivisatos, J.A. Lewis, Perovskite nanowire–block copolymer

composites with digitally programmable polarization anisotropy, *Sci. Adv.* 5 (2019) eaav8141.

[48] R.I. Haque, O. Chandran, S. Lani, D. Briand, Self-powered triboelectric touch sensor made of 3D printed materials, *Nano Energy* 52 (2018) 54–62.

[49] M. Zarek, M. Layani, I. Cooperstein, E. Sachyani, D. Cohn, S. Magdassi, 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices, *Adv. Mater.* 28 (2016) 4449–4454.

[50] D.K. Patel, A.H. Sakhaei, M. Layani, B. Zhang, Q. Ge, S. Magdassi, Highly stretchable and UV curable elastomers for digital light processing based 3D printing, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1606000.

[51] J.J. Martin, B.E. Fiore, R.M. Erb, Designing bioinspired composite reinforcement architectures via 3D magnetic printing, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8641.

[52] G.J.H. Lim, National University of Singapore, 2019.

[53] S. Arnott, A. Fulmer, W. Scott, I. Dea, R. Moorhouse, D. Rees, The agarose double helix and its function in agarose gel structure, *J. Mol. Biol.* 90 (1974) 269–284.

[54] M. Liao, P. Wan, J. Wen, M. Gong, X. Wu, Y. Wang, R. Shi, L. Zhang, Wearable, healable, and adhesive epidermal sensors assembled from mussel-inspired conductive hybrid hydrogel framework, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1703852.

[55] D.L. Zignego, A.A. Jutila, M.K. Gelbke, D.M. Gannon, R.K. June, The mechanical microenvironment of high concentration agarose for applying deformation to primary chondrocytes, *J. Biomech.* 47 (2014) 2143–2148