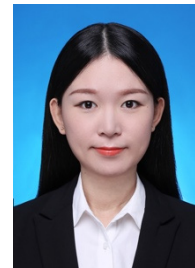


DOI:10.11784/tdxbz202503031

杨静, 天津大学教授、博士生导师, 国家优秀青年科学基金获得者, 长期致力于仿生智能传感材料、器件、系统的交叉研究, 提出了材料“力诱导离子生成”的传感新机制, 确定了设计本征灵敏传感材料的普适理论标准, 解决了材料与器件功能耦合, 构建了极端环境下自修复、多模态的传感器件, 并建立了通用型静默通讯智能系统. 主持国家级重点创新项目、国家自然科学基金(优青、面上、青年)、科技部重点专项等重要课题 10 余项. 2019 年获国家级大赛奖项(作者排名第一). 以第一/通讯作者在 Nature Communications、Journal of the American Chemical Society、Chemical Reviews 等刊物发表 SCI 论文 50 余篇, 论文总引用 5 000 余次, 4 篇 ESI 高被引论文. 申请中国专利 20 项, 授权 14 项, 授权国际 PCT 专利 1 项. 主持省部级与校级教改项目各 1 项.



仿皮肤材料与传感器

杨静, 安承涛

(天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要: 基于智能材料的仿皮肤传感器可模拟人类皮肤的感知功能和特性, 是柔性电子、生物工程、人工智能等领域重要的交叉研究方向. 本文总结了近年来仿皮肤材料与传感器的研究进展, 重点介绍了电子皮肤与离子皮肤这两类仿皮肤传感器: 电子皮肤是通过构建电子导电网络实现对外界刺激的高灵敏响应, 并逐步发展出可拉伸、自愈合以及自供电的特性; 离子皮肤则是依赖离子传输机制, 更具生物相容性与生物组织界面适配性. 本文综述了两类传感器的材料组成、器件设计的最新进展, 并探讨了仿皮肤传感器在性能需求、传感功能及其在多领域的应用潜力.

关键词: 仿皮肤; 智能材料; 传感器; 柔性

中图分类号: TB381

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2025)10-0997-12

Skin-Like Materials and Sensors

Yang Jing, An Chengtao

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Skin-like sensors based on smart materials can simulate the sensory functions and characteristics of the human skin, representing a crucial interdisciplinary research direction in flexible electronics, biomedical engineering, and artificial intelligence. This paper summarizes the recent advancements in the research of skin-like materials and sensors, with a focus on electronic skin (e-skin) and ionic skin (i-skin) sensors. An e-skin achieves highly sensitive responses to external stimuli through the construction of electronic conductive networks and has progressively developed characteristics. For example, it is stretchable and has self-healing and self-powering capabilities. Meanwhile, an i-skin relies on ion transport mechanisms, offering superior biocompatibility and interface adaptability with biological tissues. This paper reviews the latest advancements in the material composition and device design of e-skins and i-skins and discusses the performance requirements, sensing capabilities, and application potential of these skin-like sensors in various fields.

Keywords: skin-like; smart material; sensor; flexibility

收稿日期: 2025-03-22; 修回日期: 2025-04-02.

作者简介: 杨静 (1988—), 女, 博士, 教授.

通信作者: 杨静, jing_yang@tju.edu.cn.

基金项目: 国家优秀青年科学基金资助项目(T2422014); 国家自然科学基金资助项目(52373117).

Supported by the National Natural Science Foundation for Outstanding Young Scholars of China (No. T2422014), the National Natural Science Foundation of China (No. 52373117).

人体的皮肤中分布有广泛的感觉受体和感觉神经元,因此人类能够感知压力、湿度和温度等外部环境刺激或者变化.例如,皮肤上的机械感受器在感受外部压力时,Piezo 机械门控蛋白会打开,诱导离子通过离子通道进行跨膜运动,形成离子电流并通过神经元传递到大脑,即而形成触觉^[1].仿皮肤传感器是受天然皮肤触觉启发而设计构建的,旨在模拟皮肤的功能和特性,其已成为智能材料、柔性电子、人工智能等领域的重要交叉研究课题.随着材料科学、电子和信息技术的不断进步,仿皮肤材料与器件研究发展迅猛,已在医学诊断、医疗监测、机器人技术和人机交互界面等领域得到了广泛应用.

按照传输机制,仿皮肤传感器通常分为电子皮肤和离子皮肤两种类别.电子皮肤是基于电子导电材料(如纳米材料、导电聚合物等),通过电子流动实现信号传导的柔性传感器.它的灵感最早来源于科幻小说,在 20 世纪 70 至 80 年代,科学家们提出了电子皮肤的早期概念——“人工触觉”.当时的研究主要尝试将传感器与柔性材料结合,以模拟皮肤的感知能力.到了 90 年代,开始使用柔性电子材料来制造大面积、低成本、可打印的传感器膜,但这些传感器的性能和灵活性有限,难以广泛应用^[2].进入 21 世纪后,电子皮肤的概念被正式引入并称为“灵敏皮

肤”^[3],它被定义为“具有数据处理能力的大面积、柔性传感器阵列,可用于覆盖机器的整个表面,或覆盖人体的一部分”.如今,电子皮肤的性能需求已从最初的柔性,逐渐扩展至可拉伸、自愈、自供电、可降解等,其可以感知的刺激指标也从原有的压力传感逐渐集成温度、湿度以及生物化学等多指标检测.离子皮肤是基于离子导电材料(如水凝胶),通过离子的运动或电化学效应来进行信号传导,与天然皮肤触觉机制一致.离子皮肤的概念在 2014 年被首次提出^[4],由于其模量更贴近人体组织,同时表现出更高的生物相容性,因此在一定程度上弥补了电子皮肤的不足.经过近 10 年的发展,各种离子皮肤逐渐出现,新兴的离子皮肤已经展现出超越天然皮肤的扩展性能,例如视觉感知系统和非接触感知系统,具有极端环境(如超低温、深水压力)适应性的传感器也正在逐渐出现,显著拓宽了离子皮肤的应用前景.

本文首先重点概述了柔性和可拉伸的仿皮肤材料,介绍了仿皮肤器件的设计和组装方法;其次,对仿皮肤传感器性能需求进行了讨论,并基于不同传感机制,详细探讨了各种传感器及其在实际应用中的表现;最后,对仿皮肤材料与器件的发展前景进行了展望(图 1).

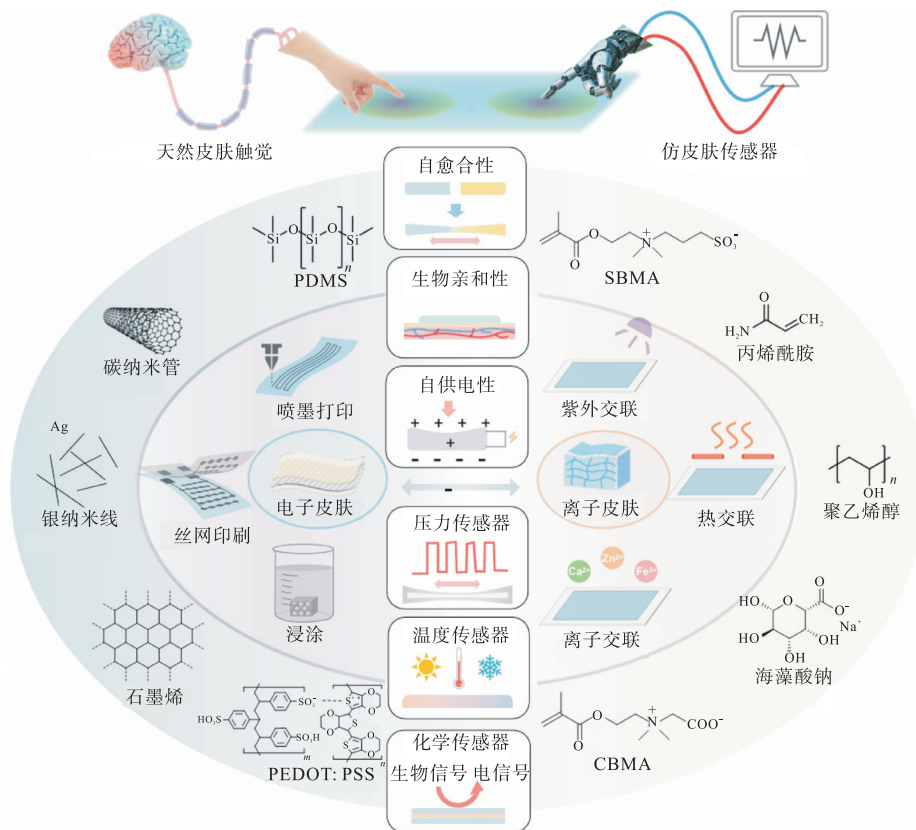


图 1 仿皮肤传感器的主要材料与性能

Fig.1 Main materials and properties of skin-like sensors

1 仿皮肤材料

1.1 电子皮肤

1.1.1 柔性衬底材料

电子皮肤需要柔性较强的衬底材料,如可拉伸聚合物,确保集成的传感器弹性模量与人体皮肤相近.柔性衬底的使用可以显著提高传感器在人体皮肤表面的贴附性和舒适度,同时避免了传感器在实际使用过程中因机械变形导致的失效.电子皮肤衬底常用的聚合物材料包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[5]、聚氨酯(PU)^[6]、聚酰亚胺(PI)^[7]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[8]、聚对二甲苯(PPX)^[9]、丝织品衍生的碳纤维品^[10]及其他硅橡胶薄膜^[11],其中,PDMS、PU、PPX 由于性能稳定、合成简便,是比较常用的电子皮肤衬底材料.

PDMS 具有优异的生物惰性和化学稳定性,同时还有方便制备、性价比高、机械性能好、介电常数低等优点,是目前最常用的可拉伸聚合物之一.在耐极端环境(高温、低温、酸碱、紫外等)的应用领域中,PDMS 相较于其他衬底材料具有更显著的优势.但PDMS 也存在一些缺点,例如,出汗或潮湿环境会导致 PDMS 与皮肤之间的黏附产生分层,对人体皮肤的贴附性差、舒适度低等.

PU 具有柔韧性和弹性,可作为各种复合材料的基材或基体.目前,PU 的合成制备技术较为成熟,包括利用静电纺丝获得热塑性 PU 纤维垫,以及用还原氧化石墨烯纳米片构建 3D 导电网络的技术等^[12].此外,基于 PU 可以合成氨基甲酸酯键基聚氨酯,其具

有更高拉伸性、疏水性、高度耐化学性和热自修复等特性.然而,部分 PU 生物相容性较差,且高性能 PU 依赖于高成本的合成路线和复杂的工艺流程,在一定程度上限制了它们的应用.

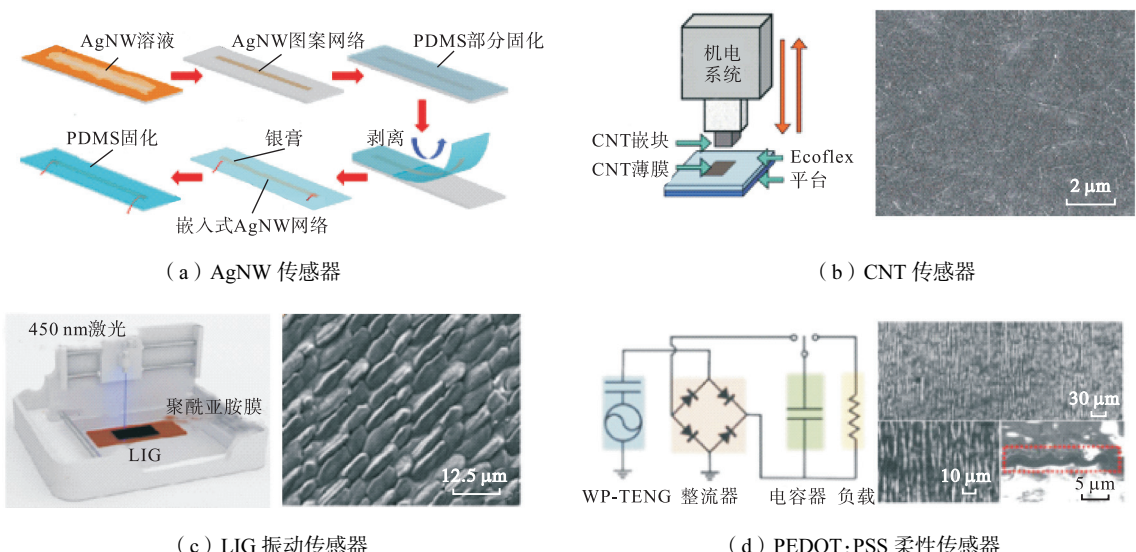
PPX 是一种热塑性聚合物,具有化学惰性、生物相容性、低透湿性等特性,是很好的聚合物绝缘层.PPX 可通过化学气相沉积法沉积在无针孔的薄膜上^[13],目前已广泛应用于涂覆印刷电路板、电线、微机电器件和生物医学植入物等领域.但 PPX 的低表面自由能特性可能会导致界面结合力不足,此外,其拉伸应变阈值较低,也限制了其在高动态形变场景中的应用.

1.1.2 柔性导电材料

1) 纳米导电材料

纳米导电材料包括纳米线、纳米管和纳米纤维等一维纳米材料,以及以石墨烯为代表的二维纳米材料.

一维纳米导电材料是指三维空间有两维处于纳米尺度的材料,有高比表面积和高导电性等优点.它的网络中有许多交叉点,使得电子可以快速通过导电网络路径移动,即使宏观材料在较大机械变形下,一维纳米材料之间仍能保持导电网络的结构稳定,这种独特的导电机制是实现其可拉伸高导电性能的关键.其中,银纳米线(AgNW)和碳纳米管(CNT)是最常用的两种一维可拉伸电极材料.将 AgNW 作为电极层嵌入到两层 PDMS 柔性衬底之间,获得了高度柔性、可拉伸性、高灵敏度和高稳定性的应变传感器(图 2(a))^[14].CNT 可形成均匀分布的导电网络,用于制造高导电性、可拉伸的电极.Liang 等^[15]利用多孔 CNT 嵌块作封装和油墨,Ecoflex 薄膜用作对象基



(a) AgNW 传感器

(b) CNT 传感器

(c) LIG 振动传感器

(d) PEDOT:PSS 柔性传感器

图 2 仿皮肤材料:电子皮肤衬底与电极材料

Fig.2 Skin-like materials: e-skin substrate and electrode materials

材,制备出的应变传感器具有高灵敏度、高拉伸性和可重复性,并能够用于大规模生产透明导电薄膜(图 2(b)).

石墨烯是一种代表性的二维纳米导电材料,是三维空间只有一维处于纳米尺度的材料,具有优异的电导率、机械性能和光学性能,其中超薄石墨烯层被认为是实现透明软电极的理想材料之一.清华大学任天令团队采用激光直写技术,将多孔石墨烯快速堆叠到聚酰亚胺膜上,得到了激光诱导石墨烯(LIG)振动传感器(图 2(c)),应用于可穿戴的人工喉^[16-17].

2) 导电高分子材料

聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)是当前最常用的导电聚合物材料之一,具有导电性高、可加工性好以及成膜均匀性好的优势. PEDOT:PSS 具有较高的电导率和比电容,当与电解质材料复合时,其空穴密度可通过电解质中离子的动态相互作用进行调节,提高材料的离子交换与扩散能力,从而可逆地调节材料的导电性和储能能力. 当前, PEDOT:PSS 作为电极在多种功能传感器中使用,包括发光二极管、传感器、光伏、场效应晶体管 and 超级电容器等^[18]. Wen 等^[19]基于褶皱 PEDOT:PSS 电极,开发出一种可拉伸、透明的柔性摩擦纳米发电机,用于生物力学能量收集器、人体运动监测器和主动触觉传感器(图 2(d)). Li 等^[20]将 PEDOT:PSS 与三聚氰胺海绵结合,构建的传感器能够以低交叉耦合方式检测应力和温度,此外,在决策树算法的辅助下,该传感器还被赋予了热导率感应能力,能够识别 10 种物质,准确率高达 94.7%.

1.2 离子皮肤

凝胶材料是构建离子皮肤最常用的基材. 它是由三维网状结构的交联聚合物链组成,网络中充填有液体,如水、有机溶剂、离子液体等,凝胶中的游离离子能够在三维网络结构中自由移动,为电信号提供传导路径. 相较于电子皮肤,基于凝胶材料的离子皮肤具有光学透明性好、生物模量适配性高、生物相容性好等优势. 2014 年, Sun 等^[4]首次提出离子皮肤的概念,以丙烯酰胺为单体、N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、NaCl 水溶液作为溶剂,热交联制备含有自由离子的水凝胶,并将其作为离子凝胶导体,以丙烯酸弹性体作为电介质,制备了应变和压力电容传感器,为离子皮肤在可穿戴或植入式电子产品的应用开辟了新的途径. 而后,丙烯酸^[21]、羧甲基纤维素等^[22]化学交联型水凝胶和 Ca^{2+} /海藻酸钠^[23]、聚乙烯醇^[24]等物理交联型水凝胶材料也逐渐应用于离子皮肤中. 然

而,为了赋予凝胶离子导电的特性,必须依赖将无机盐、电解质盐或离子液体等游离离子额外添加进凝胶,导致离子泄露、电信号不稳定、降低生物相容性等问题. 此外,该领域中凝胶材料对传感灵敏度的构效关系机制一直不明确. 2023 年, Xu 等^[25]提出了一种在纯水体系下,基于两性离子聚羧基甜菜碱(PCBMA)水凝胶本征结构的“力诱导离子生成”新传感机制(图 3(a)). 基于新机制,该团队构建了离子皮肤传感器,其力响应灵敏度比非离子水凝胶传感器高 5 倍,响应时间为 38 ms,与天然皮肤相当,并阐明了材料本征化学结构对传感灵敏度影响的构效关系. 此外,基于离子皮肤,该团队建立出一套可穿戴的静默通讯系统,实现了识别精度高达 95%、运动适用性强的静默通讯.

在零下温度或干燥环境下,水凝胶不可避免地面临冻结和脱水的难题. 为此,研究学者们尝试在凝胶中引入无机盐(如 LiCl 和 CaCl_2)或有机溶剂(如甘油和二甲亚砜)等抗冻成分,部分克服了冻结或脱水的问题^[26-28]. 2024 年, Li 等^[29]开发了一种基于双网络结构的热电流水凝胶传感器,通过一锅法制备出淀粉和聚多巴胺-高岭土纳米管(PDA-HNTs)凝胶(图 3(b)),由于凝胶内掺入的 Li^+ 可以破坏水分子聚集成冰的氢键网络,赋予了凝胶抗冻性,可以在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持柔韧性和高导电性. 同时, Li^+ 的引入降低了凝胶的蒸汽压,使凝胶保水性提高,保存 10 d 后凝胶性能也不会下降. Zhang 等^[30]创制了一种由 1-丁基-3-甲基咪唑氯和丙酮缩甘油组成的亲水性离子液体 DES,并根据其制备物理交联复合水凝胶(图 3(c)). 由于丙酮缩甘油与水分子之间形成强氢键,抑制了冰晶的形成,使水凝胶在 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 下储存 30 d 后,仍保持可弯曲、扭曲和拉伸的性质. 此外,该凝胶还具有自

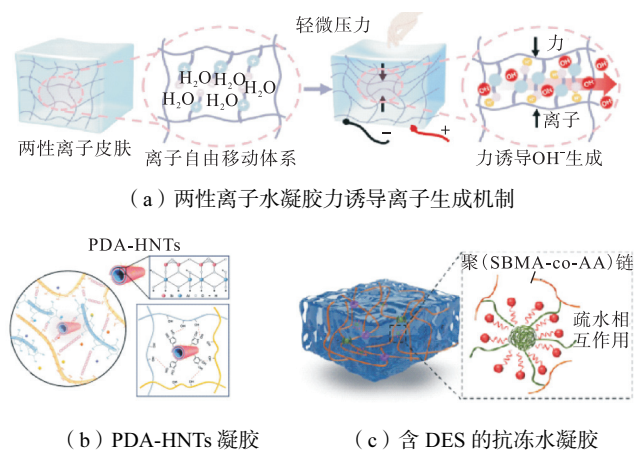


图 3 仿皮肤材料:离子皮肤材料

Fig.3 Skin-like materials: i-skin materials

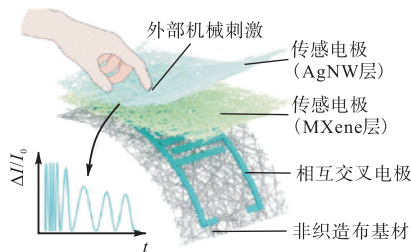
愈能力、黏附性和抗水溶胀性,可用于空中和水下多功能传感器。

2 仿皮肤器件设计与制造

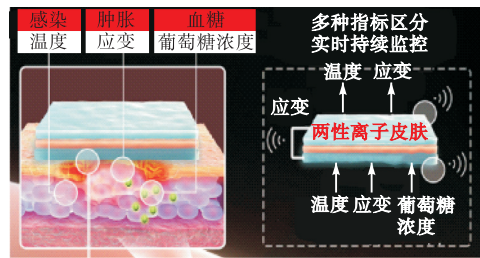
2.1 器件结构设计

针对基于新型智能材料构建的仿皮肤传感器,器件设计与制造工艺至关重要,直接影响了器件的性能及实际应用的可行性。器件设计与制造工艺的核心目标在于满足兼容多种性能的应用需求,包括高灵敏度、可拉伸性以及生物相容性等,这些特性通常需要合理的结构设计来平衡实现。例如,通过微纳技术构建微结构表面或多孔基材,可以显著提升压阻传感器

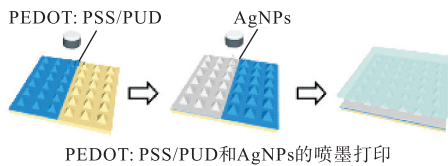
的灵敏度。2018年,Pang等^[31]受到人体皮肤表皮组织结构的启发,将氧化石墨烯浸涂到棘突表面微观结构的PDMS基底上,构建了一种具有仿生棘突微结构的压力传感器,其具有高灵敏度和较大的线性压力范围等优点。而基于多孔基材的传感器,因具有较大的比表面积和可调节的孔隙结构,能够显著增强传感器对外界压力变化的响应,进而更有效地感知外部刺激。例如,Zheng等^[32]通过在织物基材上依次喷涂MXene和AgNW油墨作为传感层,而后将电极与传感层结合组装成多层多孔结构的压阻式传感器,不仅具有较高的灵敏度,还具备良好的透气性、循环稳定性、抗穿刺性,还可以嵌入口罩用于监测人的呼吸和说话(图4(a))。



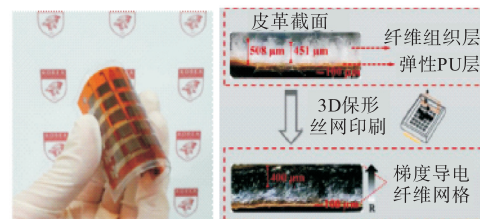
(a) 多孔结构压阻式压力传感器



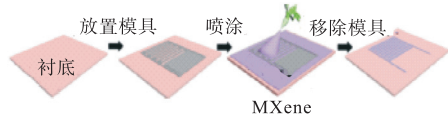
(b) 三明治结构传感器



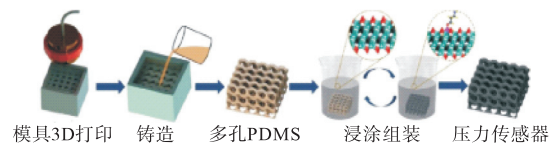
(c) 喷墨打印制备压力传感层



(d) 丝网印刷制备传感器



(e) 喷涂制备柔性数字电极



(f) 浸涂制备MXene多孔传感器

图4 仿皮肤传感器结构设计 with 制造

Fig.4 Structure design and manufacture of skin-like sensors

实现多功能集成、解耦也是器件设计与制造的性能目标之一。2021年,Guo等^[33]开发了一种多响应离子(SB-N-MB)水凝胶,并基于SB-N-MB水凝胶设计了一种三明治结构的多指标监测、解耦型传感器(图4(b)),其中,传感器上层和下层是SB-N-MB水凝胶,中间一层是弹性体隔绝层。下层水凝胶的电阻可以实时响应葡萄糖浓度、应变和温度这3种指标。由于中间层是介质隔绝层,所以上层水凝胶的电阻仅可响应应变和温度两种指标。3层结构形成的电容器对葡萄糖浓度和温度不敏感,只实时监测应变这一种

指标。综上,这种仿皮肤传感器结构设计可以连续稳定地实时监测并区分伤口应变、温度、葡萄糖浓度这3种指标响应的电信号,可作为智能敷料监测糖尿病伤口并促进其愈合。

2.2 电极制造技术

电极制造技术是指将敏感材料直接沉积或图案化到柔性衬底上,构建出具有可拉伸结构的电极。常用方法有喷墨印刷、丝网印刷、模塑、喷涂和浸涂等。

喷墨打印方法操作简单且成本经济,适用于设备尺寸大、成本控制度高的工艺。它能够在低温条件下

的柔性基底上制备电子皮肤器件,且可用于曲面打印. Kim 等^[34]采用喷墨打印的方法,在微金字塔结构的 PDMS 基底上打印 PEDOT:PSS/PUD 复合材料,固化后,又将复合银纳米颗粒(AgNP)层打印在 PEDOT:PSS/PUD 层上,形成了微金字塔结构的压阻电极层,最后将电极叠加在该压阻电极层上,形成压力传感器(图 4(c)).

丝网印刷是通过挤压图案网格将油墨转印到大面积衬底上,具有制备速度快、能够大规模生产、灵活性强等优点. Zhang 等^[35]在皮革材料的微结构表面上开发了一种新型丝网印刷技术,能够制造分层和梯度的导电纤维网络力敏感结构,构建出的传感器表现出高一致性和线性度,可以识别不同物体的材料硬度,从而提供碰撞预警(图 4(d)).

喷涂是利用压缩空气在柔性衬底上高速喷涂功能材料的新兴技术,具有涂层均匀、生产可控性高的特点. Yang 等^[36]利用模板喷涂方法制备了基于 MXene 的柔性叉指电极(图 4(e)),构建的柔性传感器具有超高灵敏度、低响应与恢复时间以及高稳定性,并应用于机械手掌的触觉传感和反馈系统.

浸涂是将平坦或者具有复杂几何形状的基材浸入涂层溶液中获得均匀涂层的技术方法,具有操作流程简单、涂料利用率高的优势. Osman 等^[37]将带正、负电荷的 MXene 纳米片分别逐层浸涂包裹在 PDMS 拓扑结构中,可以制备 MXene 多孔柔性传感器,具有高灵敏、低磁滞和出色的稳定性,可用于实时监测

物体的温度,将其集成压力传感器阵列可用于监测压力空间分布(图 4(f)).

3 仿皮肤传感器性能需求

针对不同领域需求,仿皮肤传感器需具备不同性能,如高拉伸、高灵敏、宽感应范围、稳定性和可重复性等. 随着仿皮肤传感器的应用不断拓展,自愈合、生物相容性及自供电性能是极端环境机器人、植入式器件等新兴领域的迫切需求.

3.1 自愈合性能

人体皮肤具有损伤后自愈合的能力,受此启发,仿皮肤传感器在实际应用中面临反复拉伸、弯曲、扭曲以及外力冲击等损伤导致性能下降的情况时,器件的自愈合特性能够让其损伤自主修复,延长使用寿命. 随着功能材料领域的不断革新,自愈合柔性器件从需要借助外界能量刺激(如红外、热量等)才能实现,已逐渐发展为能够自主愈合,甚至在超低温、水下、强酸碱等多种极端环境下也能够实现快速自愈. 2020 年,Guo 等^[38]开发了一种基于 PDMS 的超分子弹性体,通过引入二硫键、强交联氢键和弱交联氢键,多种动态键协同作用实现在水下、超低温(-40 °C)、过冷盐水、强酸碱环境下快速自主愈合(图 5(a)). 基于此设计理念,该团队又通过向 PDMS 引入四重氢键基元,开发了一种可以在-78 °C 的极地温度下可拉伸和自愈的弹性体材料^[39],以该材料为柔

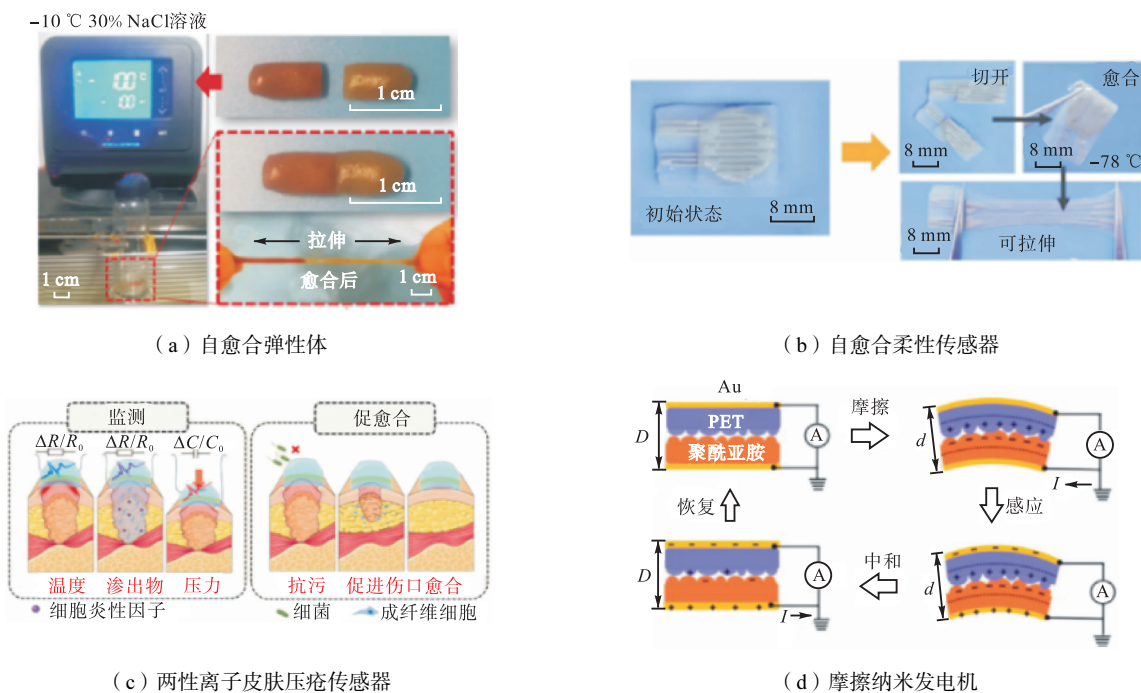


图 5 仿皮肤传感器性能需求
Fig.5 Performance requirements of skin-like sensors

性衬底,并基于该材料研制了自愈合电子墨水作为电极,构建了一种可在极地温度下灵敏响应的电子皮肤,可以精确感知物体形状和特定符号,并且在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的极地温度下受损后完全自主修复(图5(b)).

3.2 生物相容性

仿皮肤传感器通常直接与人体皮肤或组织接触,尤其是植入式器件领域,因此,传感器的生物相容性好可以避免材料与皮肤或组织接触后诱发过敏或炎症反应,从而提高器件的使用舒适性和安全性.两性离子水凝胶由于其独特的同分子链带等量正负电荷的结构,具有超高的生物相容性,因此极具潜力应用于仿皮肤器件. Liu 等^[40]基于两性离子 PCBMA 水凝胶,通过引入有机硅纳米颗粒和聚甲基丙烯酸-2-羟乙基酯,开发了一种具有良好的生物相容性和抗菌性能的响应型水凝胶材料,并基于该水凝胶材料,构建了智能压疮传感器(图5(c)).该传感器不仅能促进皮肤压疮伤口的愈合,还能实时监测和区分渗出液、肿胀程度、感染等多种指标,为压疮病人护理提供有效的指征信息.

3.3 自供电性

多数传感器需依靠外部电源维持正常运行,限制了柔性传感器的小型化及可持续性.2012年,王中林院士提出了基于摩擦带电和静电感应耦合效应的摩擦纳米发电机(TENG),开创了自供电的驱动系统(图5(d))^[41].随后,基于TENG的理论机制,逐渐开发出可穿戴的摩擦电压力传感器,它可将外部环境机械压力转换为电信号,无需外部电源供电.例如,Zhao 等^[42]通过编织铜涂层聚丙烯腈(Cu-PAN)纱线和聚对二甲苯涂层的Cu-PAN纱线,构建了透气、便携、柔韧的纺织摩擦电压力传感器.由于两种纱线在压力下接触面积发生变化,产生摩擦电荷,并生成响应外部压力刺激的电压信号.此外,某些材料在受到机械力(如压缩、拉伸或弯曲)作用时,内部会产生极化现象,在两个相对表面上生成正负相反的电荷形成电势差,这种现象被称为压电效应.基于该压电效应,可以设计出自供电的仿皮肤压电传感器.Wang 等^[43]提出了一种可穿戴压电传感器的构建方法,由柔性压敏ZnO纳米棒阵列和电位敏感的二维硒化钨场效应晶体管构成.该传感器对压力具有快速且灵敏的响应,并通过将柔性传感组件与刚性微型放大器组件相结合,实现了稳定的信号输出.此外,最近的研究表明,一些独特的水凝胶材料也表现出压电现象,这为水凝胶在柔性压电传感器中的应用提供了新的思路^[44].

4 仿皮肤传感器功能与应用

仿皮肤传感器能够感知压力、应变、温度这些环境刺激,将它们转换为电信号(电阻或电容变化等),而后电信号被计算机收集、解调处理,形成感知系统回路.按传感器的刺激导致信号变化原理及应用领域进行分类,仿皮肤传感器可主要分为应变、压力、温度以及生物化学分子传感器.

4.1 应变传感器与人体运动检测

可拉伸应变传感器中常见的为电阻式传感器,而不同应变传感器之间的电阻变化原理有所不同.在由纳米材料构成的导电薄膜中,电子通过渗流网络中重叠的纳米材料传导,当薄膜拉伸时,部分纳米材料的连接点或重叠面积减少,从而导致电阻增加.例如,Hempel 等^[45]通过在聚对苯二甲酸乙二醇酯基材上喷涂石墨烯片来制造层渗流膜应变片,这种应变片的延伸会使重叠石墨烯薄片产生滑移,重叠面积减小,从而电阻增加.另一种电阻变化的原理是拉伸导致柔性衬底上的导电材料薄膜产生微裂纹,随着应变增加,裂纹数量和宽度也增加,进而薄膜电阻也会随之增加.Yamada 等^[46]开发了一种由单壁碳纳米管(SWCNT)薄膜组成的可拉伸电纳米材料,其电阻率随拉伸导致的薄膜裂纹线性增加,基于该材料构建了新型应变传感器,可以测量和承受高达280%的应变,具有高耐用性和快速响应性,可精确监测大幅度 and 快速的人体运动行为(图6(a)).

针对基于水凝胶的离子皮肤,拉伸通常只会改变聚合物网络的构型,因此水凝胶的电阻变化取决于拉伸引起的横截面积减少以及长度增加.Cai 等^[47]开发了一种基于透明质酸和聚丙烯酸-丙烯酰胺、填充有甘油和LiCl溶剂的双网络有机水凝胶,具有高应变灵敏度、抗干燥性和抗冻性等优点,可作为穿戴式应变传感器检测身体关节的运动和微小的表皮变形,包括咀嚼、吞咽、说话、脉搏和呼吸等(图6(b)).

可拉伸电容式应变传感器的原理是拉伸导致电容面积增大或介电层厚度减小,进而电容随之增大.Cohen 等^[48]提出了一种基于CNT渗流网络的高弹性电容式应变传感器.该传感器是通过将CNT渗流网络薄膜转移到有机硅介电层上构成电容器,利用泊松效应将单向应变转化为缩放变形,导致两个电极间距减小,电容值灵敏响应降低,将该传感器结合到各种机器人联动装置中,可以替代传统的角度编码器.

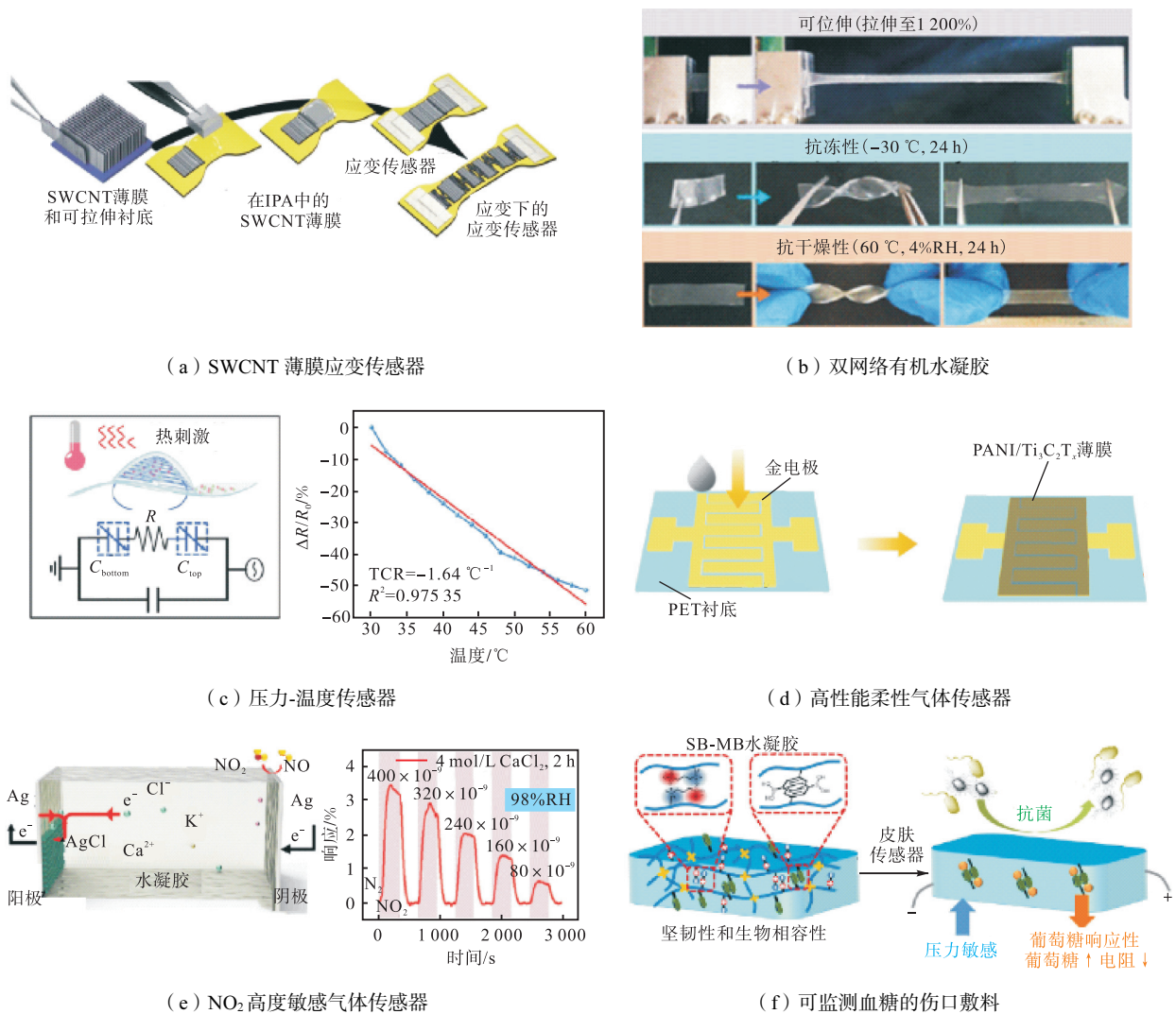


图 6 仿皮肤传感器功能与应用

Fig.6 Functions and applications of skin-like sensors

4.2 压力传感器与人体运动检测

与应变传感器相似,根据工作原理,可以将压力传感器主要分为压阻式、电容式以及压电式这 3 种类型. 由于压阻式和电容式柔性压力传感器具有原理与制造工艺简单的特点,因而应用较为普遍. 压阻式传感器的原理通常是压力引起电极材料横截面积的变化以致电阻信号的响应. 而相较于压阻传感器,电容式压力传感器具有更快的响应时间和更低的功耗,还可以通过设计微结构,增加压力刺激变化的接触面积进而提高电容式传感器的灵敏度. 此外,还可与晶体管结合,将每个晶体管作为一个传感器单元,提高设备的集成度,实现更高分辨率的传感. 例如, Huang 等^[49]报道了一种基于金字塔微结构的电容式柔性压力传感器. 该传感器采用 Au 作为导电层,直接沉积在微结构化的 PDMS 上,并以 PET 为衬底、Al₂O₃ 为介电层,同时集成了二维半导体晶体管. 该传感器具

有超快的响应时间(约 0.031 25 ms)、极低的功耗(9 pW ~ 270 nW)以及最小压力检测限(0.05 Pa),能够实时测量人体脉搏波及灵敏检测声波.

4.3 温度传感器与体温检测

温度是一个关键的生理健康指标,能够反映人体的生理状态,包括新陈代谢、情绪变化以及病毒或细菌感染等. 柔性温度传感器可以贴附于人体表面实时监测人体关键的体温指标. 此外,柔性温度传感器还能够赋予机器人更丰富的温度触觉感知功能.

温度传感器的原理主要包括热阻效应与热释电效应. 热阻效应是指传感器的电阻会随着温度发生相应变化. 例如,基于柔性纤维形状的 NiO/碳纳米管纤维复合材料的柔性温度传感器,其电阻随着温度的升高而降低,广泛适用于接触和非接触式检测人体的热信号,如触摸、呼吸等^[50]. 此外,离子皮肤具有热阻效应,可作为柔性温度传感器. 2024 年, Ren 等^[51]

开发了一种新型压力-温度传感器(图 6(c)),其传感层由含七水合硫酸锌的丙烯酰胺和海藻酸钠双网络水凝胶构成。该传感器通过改变水凝胶中载流子迁移率来响应温度变化,即随着温度升高,水凝胶的电阻会降低,且呈现出良好的线性关系,温度响应的灵敏度可达 $1\ 716\ \text{kPa}^{-1}$ 。

热释电效应与压电效应类似,是指某些材料在温度变化时,由于内部极性原子或分子位移而导致其表面产生电荷分离,进而形成电压或电流,如铁电体 PbTiO_3 、 BaTiO_3 (BTO) 等。Song 等^[52]设计了一种基于 BTO 的热释压电阵列,采用带有 Ag 电极的 BTO 陶瓷作为传感单元,并使用 PDMS 涂层作为器件的集成封装,该设计能够同时检测温度和压力,并且具备人手指触摸感应功能,可用于智能识别。

4.4 分子化学生物传感器与生理信号监测

随着健康监测中的应用需求日益增长,特别是在需要长期、连续监测生理状态的场景中,仿皮肤传感设备表现出了极大的潜力。除了常规的应变、压力和温度的监测外,部分应用需求还有检测呼吸湿度、气体分子、葡萄糖浓度、活性氧(ROS)等生理参数指标,从而为健康管理提供更加全面的数据支持。

在呼吸系统健康监测中,呼出气体湿度的变化可作为评估人体呼吸功能的非侵入式生物指标。为此,一些对水分子有强亲和力的湿敏材料如石墨烯及其衍生物^[53]、金属及其氧化物^[54]、MXenes^[8]和纤维素等^[55],被应用于构建柔性湿度传感器。当外部环境湿度变化时,传感器的电学性能(电容或电导率等)也发生相应的改变,进而精确灵敏感知环境湿度的变化。Cai 等^[56]开发了一种基于透明质酸钠和多壁碳纳米管复合薄膜的柔性湿度响应传感器,在 11% ~ 98% 相对湿度范围内具有快速的响应和恢复性能,可应用于呼吸监测、呼吸模式识别等方面。

除湿度外,呼吸气体中含有多种与健康状况密切相关的成分(如二氧化碳、乙醇等),通过对这些气体的分析,可辅助诊断某些疾病。此外,监测对人身安全构成威胁的外源有毒气体(如 NO_2 和 CO) 也具有重要意义。半导体气体传感器通常基于表面吸附和电荷转移机制,即当气体分子通过物理或化学吸附作用黏附在半导体表面时,发生电子的损失或增益,影响半导体中载流子的浓度,从而改变其电导率。因此,优化材料的表面化学性质和电子结构,可以提升其对气体分子的响应灵敏度。2019年,Zhao 等^[57]通过低温原位聚合工艺,将聚苯胺 P 型半导体纳米颗粒改性到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片上,制备了一种灵敏

度高的柔性半导体气体传感器,实现了对乙醇、甲醇、氨和丙酮多种气体分子的传感监测(图 6(d))。与半导体相比,基于导电水凝胶的气体传感器仍处于起步阶段,其机理是基于电化学传感器的氧化还原反应。以水凝胶作为电介质,当目标气体与敏感电极和水凝胶界面发生氧化还原反应时,电子转移导致水凝胶的电学性能发生改变,产生电响应信号,且信号的幅度与目标气体的浓度呈正相关。Wu 等^[58]选用含 CaCl_2 的聚丙烯酰胺/卡拉胶双网络水凝胶为电介质,缠绕的银线作为电极,制备了一种可拉伸、可自修复、透明性好的 NO_2 高度敏感气体传感器(图 6(e))。其传感机理为在直流电压下,阳极与水凝胶界面处 Ag 被氧化成 AgCl ,在阴极与水凝胶界面处 NO_2 被还原为 NO ,氧化还原反应引起额外的电子迁移,最终导致电流变化,从而实现传感效果。

除呼吸气体外,监测体液(血液、组织液、唾液)中富含的生物化学成分,能够有效反映人体健康状态或组织的生理健康状况。例如,Guo 等^[59]开发了一种由两性离子磺基甜菜碱和 3-甲基丙烯酰胺基苯基硼酸交联的水凝胶,其具有优异的生物相容性和葡萄糖敏感的特性,构建的智能敷料传感器可用于血糖的连续实时监测(图 6(f))。该团队还将羧基甜菜碱和苯硼酸共聚物与聚乙烯醇交联形成水凝胶,可实时监测血液中细胞的 ROS 水平,并利用智能控制系统添加抗氧化剂,防止 ROS 过量引起活细胞损伤^[60]。此外,检测唾液中的关键生物分子,如唾液淀粉酶,也对消化系统疾病的监测具有重要价值。2022年,Tian 等^[61]基于可食用的糯米凝胶开发了一种离子皮肤,具有良好的生物相容性和可降解性,还可以直接检测人唾液淀粉酶的活性,拓展了仿皮肤传感器在生理信号监测中的应用领域。

5 结 语

近 20 年来,随着人工智能领域的快速发展,仿皮肤材料与传感器件作为其关键部分,它们的研究也取得了突破性的成果。通过新材料的研发与制备工艺的创新,仿皮肤传感器的功能已从最初的单一信号传感,扩展为具备多功能感知的高性能系统,并在柔性、自愈性以及生物相容性等方面实现了全面提升。此外,先进数据处理技术的快速革新,为仿皮肤传感器在智能机器人、人机交互、医疗监测等领域的广泛应用提供了强有力的技术支持。然而,当前仿皮肤技术仍面临诸多挑战,例如材料与器件融合度不

够、器件稳定性不理想、多通道信号解耦困难等。未来,通过化学、材料、电子信息、人工智能等多学科交叉合作将有望推动仿皮肤智能技术的进一步发展,为人类社会带来更多的创新应用和福祉。

参考文献:

- [1] Wang L, Zhou H, Zhang M M, et al. Structure and mechanogating of the mammalian tactile channel PIEZO2[J]. *Nature*, 2019, 573(7773): 225-229.
- [2] Jiang F K, Tai Y C, Walsh K, et al. A flexible MEMS technology and its first application to shear stress sensor skin[C]//Proceedings IEEE the Tenth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems. An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Robots. Nagoya, Japan, 1997: 465-470.
- [3] Lumelsky V J, Shur M S, Wagner S. Sensitive skin[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2001, 1(1): 41-51.
- [4] Sun J Y, Keplinger C, Whitesides G M, et al. Ionic skin[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(45): 7608-7614.
- [5] Chen T, Shi Q F, Zhu M L, et al. Triboelectric self-powered wearable flexible patch as 3D motion control interface for robotic manipulator[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11561-11571.
- [6] Kim S, Kim J W, Lee Y H, et al. Tough, self-healing polyurethane with novel functionality for fully recoverable layered sensor arrays[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142700.
- [7] Carvalho A F, Fernandes A J S, Leitão C, et al. Laser-induced graphene strain sensors produced by ultraviolet irradiation of polyimide[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(52): 1805271.
- [8] Wang D Y, Zhang D Z, Li P, et al. Electrospinning of flexible poly(vinyl alcohol)/MXene nanofiber-based humidity sensor self-powered by monolayer molybdenum diselenide piezoelectric nanogenerator[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 57.
- [9] Mariello M, Fachechi L, Guido F, et al. Conformal, ultra-thin skin-contact-actuated hybrid piezo/triboelectric wearable sensor based on AlN and parylene-encapsulated elastomeric blend[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(27): 2101047.
- [10] He W Y, Wang C Y, Wang H M, et al. Integrated textile sensor patch for real-time and multiplex sweat analysis[J]. *Science Advances*, 2019, 5(11): eaax0649.
- [11] Fan J C, Yang R S, Du Y Q, et al. A triboelectric nanogenerator based on MXene/TPU composite films with excellent stretchability for self-powered flexible sensing[J]. *Nano Energy*, 2024, 129: 109999.
- [12] Adams J J, Duoss E B, Malkowski T F, et al. Conformal printing of electrically small antennas on three-dimensional surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(11): 1335-1340.
- [13] Ortigoza-Diaz J, Scholten K, Larson C, et al. Techniques and considerations in the microfabrication of parylene C microelectromechanical systems[J]. *Micro-machines*, 2018; 9(9): 422.
- [14] Amjadi M, Pichitpajongkit A, Lee S, et al. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire—Elastomer nanocomposite[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 5154-5163.
- [15] Liang B H, Zhang Z A, Chen W J, et al. Direct patterning of carbon nanotube via stamp contact printing process for stretchable and sensitive sensing devices[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 92.
- [16] Tao L Q, Tian H, Liu Y, et al. An intelligent artificial throat with sound-sensing ability based on laser induced graphene[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14579.
- [17] Yang Q S, Jin W Q, Zhang Q H, et al. Mixed-modality speech recognition and interaction using a wearable artificial throat[J]. *Nature Machine Intelligence*, 2023, 5(2): 169-180.
- [18] Chen H W, Li C. PEDOT: Fundamentals and its nanocomposites for energy storage[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(5): 435-448.
- [19] Wen Z, Yang Y Q, Sun N, et al. A wrinkled PEDOT: PSS film based stretchable and transparent triboelectric nanogenerator for wearable energy harvesters and active motion sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(37): 1803684.
- [20] Li Y, Yang L, Deng S H, et al. A machine learning-assisted multifunctional tactile sensor for smart prosthetics[J]. *InfoMat*, 2023, 5(9): e12463.
- [21] Yin M J, Yin Z G, Zhang Y X, et al. Micropatterned elastic ionic polyacrylamide hydrogel for low-voltage capacitive and organic thin-film transistor pressure sensors[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 96-104.
- [22] Li J W, Chen F Q, Lin X B, et al. Hydrogen-bonding-assisted toughening of hierarchical carboxymethyl

- cellulose hydrogels for biomechanical sensing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 269: 118252.
- [23] Xia S, Song S X, Gao G H. Robust and flexible strain sensors based on dual physically cross-linked double network hydrogels for monitoring human-motion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 817-824.
- [24] Liu J, Chen E F, Wu Y F, et al. Silver nanosheets doped polyvinyl alcohol hydrogel piezoresistive bifunctional sensor with a wide range and high resolution for human motion detection[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(2): 1196-1205.
- [25] Xu S J, Yu J X, Guo H S, et al. Force-induced ion generation in zwitterionic hydrogels for a sensitive silent-speech sensor[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 219.
- [26] Peng P, Li Z, Xie D B, et al. Aqueous eutectic hydrogel electrolytes enable flexible thermocells with a wide operating temperature range[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(13): 6986-6996.
- [27] Gao W, Lei Z Y, Zhang C B, et al. Stretchable and freeze-tolerant organohydrogel thermocells with enhanced thermoelectric performance continually working at subzero temperatures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(43): 2104071.
- [28] Bai C H, Li X B, Cui X, et al. Transparent stretchable thermogalvanic PVA/gelatin hydrogel electrolyte for harnessing solar energy enabled by a binary solvent strategy[J]. *Nano Energy*, 2022, 100: 107449.
- [29] Li N, Wang Z S, Yang X R, et al. Deep-learning-assisted thermogalvanic hydrogel e-skin for self-powered signature recognition and biometric authentication[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(18): 2314419.
- [30] Zhang Z Y, Yao A F, Raffa P. Transparent, highly stretchable, self-healing, adhesive, freezing-tolerant, and swelling-resistant multifunctional hydrogels for underwater motion detection and information transmission[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(49): 2407529.
- [31] Pang Y, Zhang K N, Yang Z, et al. Epidermis microstructure inspired graphene pressure sensor with random distributed spinosum for high sensitivity and large linearity[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2346-2354.
- [32] Zheng X H, Zhang S L, Zhou M J, et al. MXene functionalized, highly breathable and sensitive pressure sensors with multi-layered porous structure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(19): 2214880.
- [33] Guo H S, Bai M, Zhu Y N, et al. Pro-healing zwitterionic skin sensor enables multi-indicator distinction and continuous real-time monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(50): 2106406.
- [34] Kim K, Jung M, Kim B, et al. Low-voltage, high-sensitivity and high-reliability bimodal sensor array with fully inkjet-printed flexible conducting electrode for low power consumption electronic skin[J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 301-307.
- [35] Zhang B X, Meng W J, Cheng G Y, et al. Leather-based printed tactile sensor array for robotic interactive skin[J]. *Nano Energy*, 2024, 132: 110379.
- [36] Yang M, Cheng Y F, Yue Y, et al. High-performance flexible pressure sensor with a self-healing function for tactile feedback[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(20): 2200507.
- [37] Osman A, Liu H, Lu J. Sacrificial 3D printing to fabricate MXene-based wearable sensors with tunable performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149461.
- [38] Guo H S, Han Y, Zhao W Q, et al. Universally autonomous self-healing elastomer with high stretchability[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2037.
- [39] Yang K, Li Q S, Tian S, et al. Highly stretchable, self-healing, and sensitive e-skins at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for polar exploration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(15): 10699-10707.
- [40] Liu X M, Tian S, Xu S J, et al. A pressure-resistant zwitterionic skin sensor for domestic real-time monitoring and pro-healing of pressure injury[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 214: 114528.
- [41] Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L. Flexible triboelectric generator[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 328-334.
- [42] Zhao Z Z, Huang Q Y, Yan C, et al. Machine-washable and breathable pressure sensors based on triboelectric nanogenerators enabled by textile technologies[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104528.
- [43] Wang F L, Jiang J F, Liu Q L, et al. Piezopotential gated two-dimensional InSe field-effect transistor for designing a pressure sensor based on piezotronic effect[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104457.
- [44] Shi Y D, Guan Y J, Liu M J, et al. Tough, antifreezing, and piezoelectric organohydrogel as a

- flexible wearable sensor for human—Machine interaction [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(4): 3720-3732.
- [45] Hempel M, Nezich D, Kong J, et al. A novel class of strain gauges based on layered percolative films of 2D materials[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5714-5718.
- [46] Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(5): 296-301.
- [47] Cai C C, Wen C Y, Zhao W Q, et al. Environment-resistant organohydrogel-based sensor enables highly sensitive strain, temperature, and humidity responses [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(20): 23692-23700.
- [48] Cohen D J, Mitra D, Peterson K, et al. A highly elastic, capacitive strain gauge based on percolating nanotube networks[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 1821-1825.
- [49] Huang Y C, Liu Y, Ma C, et al. Sensitive pressure sensors based on conductive microstructured air-gap gates and two-dimensional semiconductor transistors[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(1): 59-69.
- [50] Lu Y F, Zhang H J, Zhao Y, et al. Robust fiber-shaped flexible temperature sensors for safety monitoring with ultrahigh sensitivity[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(18): 2310613.
- [51] Ren H W, Li W Y, Li H X, et al. Jellyfish inspired high sensitivity pressure temperature sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 35(12): 2417715.
- [52] Song K, Zhao R, Wang Z L, et al. Conjoined pyro-piezoelectric effect for self-powered simultaneous temperature and pressure sensing[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(36): 1902831.
- [53] Lei D D, Zhang Q X, Liu N S, et al. Self-powered graphene oxide humidity sensor based on potentiometric humidity transduction mechanism[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(10): 2107330.
- [54] Yi J H, Xianyu Y L. Gold nanomaterials-implemented wearable sensors for healthcare applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(19): 2113012.
- [55] Geng M R, Zhao J Q, Li J, et al. Facilitating response/recovery of cellulosic humidity sensor by densifying fibril arrays[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 157221.
- [56] Cai C C, Zhao W Q, Yang J, et al. Sensitive and flexible humidity sensor based on sodium hyaluronate/MWCNTs composite film[J]. *Cellulose*, 2021, 28(10): 6361-6371.
- [57] Zhao L J, Wang K, Wei W, et al. High-performance flexible sensing devices based on polyaniline/MXene nanocomposites[J]. *InfoMat*, 2019, 1(3): 407-416.
- [58] Wu Z X, Rong L M, Yang J L, et al. Ion-conductive hydrogel-based stretchable, self-healing, and transparent NO₂ sensor with high sensitivity and selectivity at room temperature[J]. *Small*, 2021, 17(52): 2104997.
- [59] Guo H S, Bai M, Wen C Y, et al. A zwitterionic-aromatic motif-based ionic skin for highly biocompatible and glucose-responsive sensor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 600: 561-571.
- [60] Tian Y Q, Ma Y M, Kang Y X, et al. Zwitterionic-hydrogel-based sensing system enables real-time ROS monitoring for ultra-long hypothermic cell preservation [J]. *Acta Biomaterialia*, 2024, 186: 275-285
- [61] Tian S, Xing Y H, Long Y, et al. A degradable-renewable ionic skin based on edible glutinous rice gel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(4): 5122-5133.

(责任编辑: 田 军)