



电子皮肤新型材料与性能研究进展

万伟 陈家林 李世鸿 李俊鹏

Research progress on new materials and properties of electronic skin

WAN Su-wei, CHEN Jia-lin, LI Shi-hong, LI Jun-peng

引用本文:

万伟, 陈家林, 李世鸿, 李俊鹏. 电子皮肤新型材料与性能研究进展[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(6): 704–714. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2019.07.18.001

WAN Su-wei, CHEN Jia-lin, LI Shi-hong, LI Jun-peng. Research progress on new materials and properties of electronic skin[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(6): 704–714. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2019.07.18.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.07.18.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

具有核壳结构的FeS₂微米球与碳纳米管原位复合介孔材料的构建及其在锂离子电池中的应用

Mesoporous composite of core-shell FeS₂ micron spheres with multi-walled CNTs and its application in lithium ion batteries

工程科学学报. 2019, 41(4): 489 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.04.009>

高性能锂离子电池负极材料—氧化锰/石墨烯复合材料的合成

Synthesis of MnO/reduced graphene oxide composites as high performance anode materials for Li-ion batteries

工程科学学报. 2017, 39(3): 407 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.03.013>

7A52铝合金基体不同含量石墨烯复合涂层的制备及电化学噪声特征分析

Preparation and electrochemical noise characteristics of graphene-composite coating with different contents of 7A52 aluminum alloy matrix

工程科学学报. 2018, 40(8): 961 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.08.010>

镁锂合金表面含碳陶瓷层的摩擦性能

Friction properties of C-containing ceramic coatings on an Mg-Li alloy

工程科学学报. 2018, 40(5): 605 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.05.011>

应变调控柔性电子器件磁电性质的研究进展

Effect of strain on the magnetoelectric property of flexible electronics devices

工程科学学报. 2017, 39(12): 1775 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.12.001>

金属有机骨架 (MOFs) /纤维材料用于电阻式气体传感器的研究进展

Research progress of MOFs/fiber materials for resistive gas sensors

工程科学学报. 优先发表 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.12.16.006>

电子皮肤新型材料与性能研究进展

万甦伟, 陈家林, 李世鸿, 李俊鹏[✉]

昆明贵金属研究所稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106

✉通信作者, E-mail: lijunpeng@ipm.com.cn

摘要 电子皮肤作为一种柔性触觉仿生传感器已经广泛地应用于人体生理参数检测与机器人触觉感知等领域。基于金属和半导体材料的传统电子皮肤触觉传感器, 由于柔韧性和可穿戴性差, 已经难以满足实际使用中对拉伸性、便携性的要求。得益于柔性材料、制造工艺和传感技术的快速发展, 近年来聚二甲基硅氧烷、碳纳米管、石墨烯等新材料被用于制备或支撑电子皮肤传感器, 使电子皮肤在性能上更趋于人类皮肤。本文分析讨论了电子皮肤新材料以及应用于电子皮肤当中的传感技术, 重点总结了近年来电子皮肤在可拉伸/压缩性、生物相容性、生物降解性、自供电性、自修复性、温度敏感性以及多功能集成等方面的研究进展, 展望了未来电子皮肤新性能的研究方向以及实现大面积、低成本、多种功能集成电子皮肤传感器阵列的可能途径。

关键词 电子皮肤; 聚二甲基硅氧烷; 碳纳米管; 石墨烯; 柔性传感器

分类号 TP212

Research progress on new materials and properties of electronic skin

WAN Su-wei, CHEN Jia-lin, LI Shi-hong, LI Jun-peng[✉]

State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China

✉ Corresponding author, E-mail: lijunpeng@ipm.com.cn

ABSTRACT Human skin is an extraordinary organ; it comprises an integrated, stretchable network of sensors that transmits information to the brain about tactile and thermal stimuli, enabling us to safely and efficiently operate in our environment. Researchers have become interested in large-scale electronic device networks inspired by human skin, motivated by the prospect of developing devices such as autonomous smart robots and bionic prostheses. Developing electronic networks consist of flexible, stretchable, and robust devices that are compliant with large-scale implementation and integrated with multiple functionalities is a testament to the progress in developing human-skin like electronic bodies. In the fields of human physiological parameter detection and robot tactile perception, electronic skin has been commonly used as a kind of flexible tactile biomimetic sensor. Conventional electronic skin tactile sensors based on metal and semiconductor materials do not meet the requirements for stretchability and portability during actual use because of poor flexibility and wearability. Attributed to the rapid development of flexible materials, and manufacturing and sensing technologies, new materials such as polydimethylsiloxane (PDMS), carbon nanotubes, and graphene have been used to prepare or support electronic skin sensors in recent years, thus enabling electronic skin to be more similar to human skin in terms of stretchability, compressibility, and spatial resolution of touch, and other properties. Now, multi-functional integrated electronic skin devices have realized interaction with smart devices to obtain further collection and processing of human body information. This study analyzed and discussed new electronic skin materials and sensing technologies used in electronic skin, including capacitive effects, piezoelectric effects, piezoresistive effects, optical effects, and wireless antenna sensing. We focused on the recent research progress in electronic skin

收稿日期: 2019-07-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51771084); 云南省科技计划资助项目(2016DC032, 2018ZE001)

in terms of stretch/compressibility, biocompatibility, biodegradability, self-power, self-healing, temperature sensitivity, and multi-functional integration. Moreover, we anticipate the future research directions of new electronic skin properties and possible ways to achieve large-area, low-cost, multi-function integrated electronic skin sensor arrays.

KEY WORDS electronic skin; polydimethylsiloxane; carbon nanotubes; graphene; flexible sensor

随着医疗检测和信息技术不断发展, 电子皮肤行业对被测量生物信息的范围、精度和稳定情况等各性能参数的要求逐步提高, 对电子皮肤的透明度、机械柔韧性、温度敏感性、生物相容性以及自供电和自修复性等性能也提出了新要求, 而传统的结构设计 with 材料使用已经难以在性能上寻求突破, 这些现状促进了电子皮肤行业在新材料、新结构、新性能上的进一步发展^[1-7].

人们对电子皮肤浓厚的兴趣是源于它的潜力: 1) 具备开发高度交互式和多功能机器人的可能; 2) 便于显示和光学的一致性; 3) 能够提供仿生假体、持续的健康监测技术, 甚至前所未有的诊断和治疗水平, 从而彻底改革医疗保健现有模式^[7]. 自 20 世纪 90 年代柔性电子材料被发现与应用后, 电子皮肤在柔韧性和拉伸性方面取得了重大突破. 柔性基底的出现, 真空过滤^[8]、旋转^[9]、喷涂^[10]、喷墨打印^[11]等制备技术的应用, 实现了柔韧性好、低成本、大面积、可设计的电子皮肤制备. 新世纪以来, 新材料与新技术的不断涌现, 进一步促进了电子皮肤的性能上趋于人类皮肤, 如 Lipomi 等^[12]报道了一种具有可拉伸、高透明、导电性好的单壁碳纳米管喷涂的薄膜, 可应用于拉伸电容器阵列中, 该碳纳米管薄膜能在 150% 拉伸应变下表现出高达 $2200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率. 新型电子皮肤的相关应用需要与生物界面紧密相连甚至植入人体内, 因此对电子皮肤的生物相容性和生物降解性有一定要求. Lin 等^[13]、Wang 等^[14]、Bettinger 和 Bao^[15]研究发现, 要保证电子皮肤符合长期使用的要求, 需要对所使用的材料进行改性使其达到人体使用的生物相容性要求, 而生物降解性是对生物相容性的进一步发展, 在使用一段时间后, 电子皮肤自动降解成无毒物质经由人体代谢排出体外. 此外还有研究人员对电子皮肤的温度敏感性以及电子皮肤实现自供电、自修复等性能进行了研究^[16-18], 而作为电子皮肤热点与难点的多功能集成化传感器阵列也吸引着众多研究人员不断探索^[19].

目前已有关于柔性可穿戴设备的多篇综述发表^[20-23], 但涉及电子皮肤具体研究现状与应用, 尤

其是聚焦于电子皮肤新材料与新性能的综述相对较少. 本文分析了电子皮肤新材料与传感技术, 总结了电子皮肤新性能的最新研究进展, 展望了未来电子皮肤新性能的研究方向以及实现大面积、低成本、多种功能电子皮肤传感器阵列的可能途径.

1 电子皮肤及其传感方式

1.1 电子皮肤

皮肤是人类与环境相互作用的物理界面, 使我们人类感知到各种形状、纹理、温度变化以及不同程度的接触压力. 受人类皮肤的启发, 人们对大面积的电子设备网络产生了兴趣, 希望能在人机交互领域、人工智能领域以及医疗健康领域有相应的研究应用. 自 20 世纪 70 年代开始, 科研人员就对具有触感的传感器展开了研究, 如 Clippinger 等^[24]研究了一种使用离散传感器反馈的假肢手, 通用电气公司(GE)以红外传感器为元件, 为机械手制造了一层敏感皮肤, 使机器人手臂实现了对潜在障碍物的规避功能. 由于受到当时材料限制, 研究的器件虽然在一定程度上实现了与周围环境的交互, 但是在模仿人类皮肤的机械特性以适应各种运动等方面存在缺陷, 即当时的器件在柔韧性与分辨率上存在不足^[25]. 因此, 要制造仿真度高的假肢和类人机器人就需要开发出如人类皮肤一样具有机械柔韧性与高敏感性的电子产品. 直到 20 世纪 90 年代, 柔性电子材料的发现与应用, 科学家尝试使用柔性材料来制备大面积、低成本、可印刷的传感器薄片, 电子皮肤开始往柔性仿生传感器方向发展^[7].

电子皮肤, 即新型可穿戴柔性仿生触觉传感器, 是贴在“皮肤”上的电子设备, 因而习惯性称为电子皮肤. 近年来电子皮肤的研究与应用取得了重要的进展, 特别是在机械柔韧性与高敏感性等方面已经与人类皮肤相近^[7]. 根据张超然等^[26]的专利分析, 目前电子皮肤主要的应用领域是对人体血压、心率、肌肉张力等生理参数的检测以及作为柔性触觉传感器应用在机器人手指、手臂等部位, 使机器人获得对外界触摸感受的能力.

1.2 电子皮肤常用材料

人类皮肤是具有机械柔韧性的, 即具备流动性与可拉伸性等。在电子皮肤发展的过程中, 材料的选择起着重要的作用, 电子皮肤的技术进步很大程度上依赖于新材料和加工方法的开发, 来实现可拉伸、优异电气性能、低成本等方面的特性。

聚二甲基硅氧烷(PDMS) 因其在化学惰性、广泛温度范围内的稳定性、透明度、可变的机械性能、低杨氏模量、优异的生物相容性等方面有优势^[27-31], 目前已经被广泛应用于电子皮肤和其他可拉伸电子产品的制造。Jung 等^[31]采用微电子机械(MEMS)工艺在 PDMS 柔性基底上制造了用于肌电假肢手的干式柔性表面肌电信号电极, 该电极由两个输入电极以及一个参比电极组成, 电极间距为 18 mm。作者通过对肱桡肌、肱二头肌、三角肌和胸大肌的肌电信号进行测量, 并与商用的肌电电极进行比较, 实验结果表明由于该电极具有更好的灵敏度以及柔性结构, 易于提取肌电信号, 从而可以更好的实现对假肢手的控制, 相比于商用肌电电极更适于应用于假肢手中。

无机半导体和金属是脆性高模量材料, 可以与可拉伸设备相结合, 通过适当的几何结构与器件设计, 可以具有较大的拉伸性能, 是在电子器件发展历史上一直被使用的材料。如 Graudejus 等^[32]研究了在 PDMS 基底上的金薄膜, 实验发现微裂纹、弯曲和光滑三种形态的金膜形貌是可以通过金层厚度、沉积温度、PDMS 弹性模量、附着力层厚度、PDMS 表面性能和 PDMS 的力学预应变进行控制, 从而影响金膜的拉伸性能。Adrega 和 Lacour^[33]利用标准光刻技术成功地制备了嵌在 PDMS 薄膜中的可拉伸金导体。实验发现在 PDMS 上, 导体的广泛拉伸性能依赖于金膜上的微裂纹网络, 一维拉伸过程中微裂纹可以在拉伸方向或拉伸法线方向伸长到几微米。

碳纳米管(CNTs) 因其具有优异的电性能、机械性能以及化学稳定性而受到研究者的关注。出于对电子皮肤应用的需求, 可靠的简易合成技术对高性能、大面积、低成本的设备生产至关重要, 而将批量生产的碳纳米管经溶液处理纯化后, 沉积在柔性基底上是目前最常使用的制备方法。Jung 等^[29]制作了一种基于 CNTs/PDMS 复合材料的干式心电电极, 该电极可以与现有心电设备进行连接并具有长期可穿戴的检测能力, 同时对运动和出汗具有较强的鲁棒性(Robustness)。作者通过优化制备工艺解决了 CNTs 在 PDMS 上的分散

性问题, 对电极性能的测试结果表明, 该电极具有良好的生物相容性, 在连续 7 d 的测试周期中信号质量并未随时间推移而下降。此外作者还对不同浓度、直径、厚度的碳纳米管制作的电极进行对比, 发现碳纳米管的直径和浓度是获得高质量心电信号的关键参数, 该电极除可应用于心电信号的检测外, 还可用于心电图、脑电图等生物电信号检测。Ryu 等^[34]制备了一种由碳纳米管纤维制成具有高拉伸性能的可穿戴应变传感器, 其形变可达到 900%, 同时还具有高灵敏度, 响应快以及耐久性好等优点, 可以对人体活动信号进行检测。该传感器可以在重复上万次拉伸情况下形变保持稳定, 其阵列形式具有独立的交叉灵敏度, 可以实现多轴应变的检测。Yamada 等^[35]同样对碳纳米管在应变传感器方面的应用进行了研究, 作者报道了一种用于检测人体运动具有可拉伸性能的碳纳米管应变传感器, 由排列整齐的单壁碳纳米管薄膜制成, 具有高耐久性、快速响应以及低蠕变的优点。当拉伸时, 纳米管薄膜断裂成间隙和岛状物, 并在间隙间形成束状连接, 从而实现了 280% 应变的检测。

另一种碳同素异形体石墨烯, 和碳纳米管一样可以通过多种高产量的技术制备, 适用于电子皮肤器件的制造。石墨烯具有理想的原子厚度、高透明度和高介电常数等特性, 其在电子皮肤器件中用作活性材料^[36]。目前使用较多的是使用还原氧化石墨烯的方法制备石墨烯, 因为这种方面易于石墨烯转移到电子皮肤的基底上, 同碳纳米管一样, 可以使用真空过滤、旋转、喷涂和喷墨打印等方法沉积在大面积、柔性的电子皮肤基底上。Boland 等^[37]研究了将石墨烯注入天然橡胶中形成导电复合材料, 以该复合材料制备了具有高敏感、高应变性能的人体运动应变传感器。该传感器能在超过 800% 的应变条件下工作, 灵敏度测量因数到达了 35, 此外该传感器在 160 Hz 的振动频率下性能稳定, 在 60 Hz 时应变的检测灵敏度达到了应变速率超过 $6000\% \cdot s^{-1}$ 时能检测 6% 的应变。

此外还有如硅和氧化锌^[38]等纳米线也可用作电子皮肤器件中的活性材料, 但是由于纳米线的生产成本太高, 限制了它们在大规模电子皮肤设备中的适用性。而有机和聚合物基活性材料虽然电子性能还比不上无机半导体材料, 但是因为这类材料在碳纳米管、石墨烯和纳米线上的可加工性强, 可以提供低成本、大面积的器件阵列, 所以也在电子皮肤中有相应的研究与应用^[39]。

1.3 传感方式

人类皮肤是通过几种不同类型的高度专门化的感觉受体将身体接触的信息转化为生物电信号然后发送到中枢神经进行更复杂的处理,最后由躯体的感觉皮层来进行感受。而电子皮肤为实现对触觉刺激检测,需要由传感器将触觉刺激信号转化为易于检测输出的电信号,目前应用于电子皮肤的传感技术主要有电容效应、压电效应、压阻效应、光学效应和无线天线传感等^[40-41],如图1。

1.3.1 压阻效应

压阻传感器的传感原理是将由外部刺激引起的器件电阻变化转换为电信号,具有结构简单、对压力的高敏感性、稳定的信号读取输出能力以及较快的响应速度等优点,得到了广泛研究。传感元件的几何形状、半导体能带结构变化、两种材料之间的接触电阻以及复合材料的电阻率的变化都会影响压阻传感器的电阻变化,其中外加力(F)引起的两种材料之间的接触电阻(R_c)的变化是电信号变化的主要来源。当一个压力施加在一个设备上时,压阻传感器的电阻随之改变,根据规律 $R_c \sim F^{-1/2}$, 确保了压阻传感器在低压力下同样具有高灵敏度,以及相对较大的工作范围。而碳纳米管、石墨烯和硅材料的电阻变化主要是由其能带带隙变化所导致的^[42]。Chou等^[43]研究了一种新型的可拉伸透明和高度可调的电阻式压力传感器并与完全可伸缩的有机电致变色装置进行了集成。该压力传感器的底层是在PDMS上喷涂单壁碳纳米管(SWNT)层的弹性金字塔形微结构,顶层是喷

涂有单壁碳纳米管的PDMS,其中SWNT的高度可通过调整微结构金字塔进行调节。实验结果表明该压力传感器的电阻值随压力的增大而减小,在不同拉伸状态下的电阻值同样随压力的增大而减小。完全可伸缩的有机电致变色装置实现了电子皮肤颜色随应用压力的改变而改变,集成后设备使电子皮肤的颜色变化用以区分施加的压力成为可能。

1.3.2 电容效应

电容传感器可以将被测量(如尺寸、压力等)的变化转换为电容量变化的一种传感器,其就是一个可变电容器。根据公式,平行板电容器 $C = \epsilon_0 \epsilon A / d$, 其中 ϵ_0 是真空的介电常数, ϵ 是极板间介质的相对介电常数, A 是极板重合面积, d 是两个极板间的距离。当在平行板电容的表面施加外力时,会引起感应电机与驱动电机支架的重合面积(A)与距离(d)的变化,从而改变电容,通过电容的变化达到检测外力的目的。电容传感器具有结构简单、动态特性好、动态响应快、柔性好、灵敏度高等特点。Cai等^[44]研究了一种基于碳纳米管的电容式应变传感器,其结构为两层碳纳米管薄膜之间夹着有机硅弹性体的薄层,类似于平行板电容器。实验结果表明该电容式应变传感器的电容变化量随应力的增加而增加,且能够定量地检测出应力为300%条件下的电容变化量从而实现300%应变的检测,该设备具有良好的耐久性,数千次的循环后也能具有良好的性能。Jeong等^[45]研究了电容传感能力与表皮电子系统(EES)相结合从而增强电生理信号检测鲁棒性的可能。作者采用丝网印刷

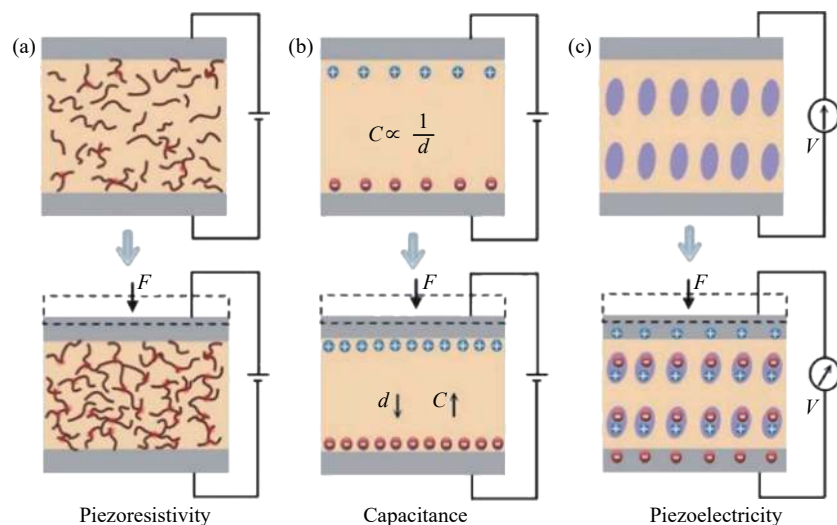


图1 传感方式原理图。(a)压阻效应;(b)电容效应;(c)压电效应^[41]

Fig.1 Schematic images of transduction methods: (a) piezoresistivity; (b) capacitance; (c) piezoelectricity^[41]

法制备了蛇形网状结构的电容性表皮电极, 并与商用湿银/氯化银电极以及直接接触 EES 电极进行了比较, 结果表明该表皮电极采集到的心电图 (ECG)、眼电图 (EOG) 和肌电图 (EMG) 信号与其他电极采集得到的信号大致相近, 且具有良好的电生理信号检测鲁棒性。

1.3.3 压电效应

压电效应是材料在受到外力作用时产生电压的能力, 即压电晶体在受到外力作用而发生形变 (包括弯曲和伸缩形变) 时, 由于内部电荷的极化现象, 会在其表面与底面聚集符号相反的电荷, 当撤去外力之后又恢复至不带电的状态。而压电传感器则是利用压电晶体受力后产生的压电效应制成的传感器, 具有灵敏度高、响应速度快等优点, 常被用于测量与滑移相关的振动。压电传感器的瞬态感知能力与人类皮肤中的维甲酸 (RA) 受体相近, 但由于压电传感器存在响应随时间漂移而不稳定的现象, 其静态传感特性略显不足^[7,46]。Sun 等^[47]对压电聚合物展开了研究, 作者报道了一种基于石墨烯晶体管 (GT) 的压电应变传感器阵列。该传感器阵列由压电势控制的共面栅极石墨烯晶体管 (GT) 和压电纳米发电机 (NG) 组成。实验结果显示该器件的电子迁移率为 $178 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 空穴迁移率分为 $498 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 同时该传感器表现出测量因子 389 的高灵敏度、大于 3000 次弯曲回复循环的耐久性以及 0.008% 的最小检测应变等优异的性能特性。

1.3.4 光学效应

光学效应是利用光学原理, 将触觉输入信号转换为电信号输出的过程。光学压力传感器由光源、传输介质和检测器等组成。光强和波长是施加压力的主要信号, 在光学压力传感器中, 光通常被引导到光纤或光波导中, 施加的压力会引起布拉格光栅的调制从而改变光的强度或波长^[48-49]。此类传感器可以实现非接触和非破坏性测量, 同时具有抗干扰能力强、响应性好、传输速度快等优点。目前光学压力传感器常用于基于触摸屏的设备, 如智能手机或平板电脑。Ramuz 等^[49]研究了一种基于 PDMS 的新型光学压力传感器, 该 PDMS 的厚度为 $600 \mu\text{m}$, 具有柔韧性、可拉伸性、高透明的特性, 在器件中用作基底与波导管。PDMS 波导/基底的一端由聚合物有机发光二极管 (OLED) 集成用作光源, 另一端与聚合物有机光电二极管 (OPD) 集成用作光电探测器。该光学压力传感器的传感原理是施加外部压力时 PDMS 波导层的压缩以及

压力位置下波导光的耦合来实现的。该器件具有很高的灵敏度, 其压力灵敏度高达 0.2 kPa^{-1} , 即低至 $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ 的压力施加与移除也能可靠的被检测出来。

2 新型电子皮肤性能的研究进展

2.1 可拉伸/压缩性

以往电子皮肤可拉伸性能的实现主要通过应变工程技术来制备可拉伸导体, 即将不可拉伸的无机材料, 如金属, 设计成波浪状附在弹性衬底之上, 当衬底被拉伸时, 金属可以实现扩展^[50-52]。此外, 在预应变衬底上沉积一层薄的导电材料, 如金属、碳纳米管或石墨烯等, 在释放应变时, 会形成周期性的扣环, 从而使材料能够适应进一步的拉伸周期直至初始预应变值, 也能使电子皮肤具有拉伸性能^[12]。通过这些方法可以将几乎所有刚性材料转化为可拉伸材料, 同时还能保持它们的电性能。但是实现不可拉伸材料的可拉伸性的制造方法通常是复杂的, 而且应变工程技术实现的拉伸性已经很难到达电子皮肤高拉伸性与低成本要求^[53]。目前常采用的方法是在绝缘弹性体基体中嵌入导电填料以形成纳米复合材料, 从而实现可拉伸导体的制备, 常用的导电填料有碳纳米管、银纳米线以及金属纳米颗粒^[54-55], 不过目前这种方法在器件小型化以及循环稳定性等方面仍存在不足。

导电聚合物是一种具有易于溶解、可加工、可模压、具有延展性与导电性的材料, 可用于制备具有良好拉伸性能的电子皮肤, 只是该材料在同时实现高导电率与高拉伸性方面还略有不足。针对这一现象 Wang 等^[56]对聚合物中经溶液处理后具有最高电导率的聚(3,4-乙二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 展开了研究, 分析得出聚合物链折叠的高度无序有利于在拉伸时为聚合物链的运动和展开创造更大的自由体积, 同时高拉伸性要求 PEDOT:PSS 同时具有软的 PSS 部分以及聚集在一起的 PEDOT 硬导电网络。作者采用添加离子添加剂辅助拉伸性和电导率增强剂来制备 PEDOT:PSS 薄膜, 以实现高拉伸性与高导电性的共存。研究发现以 PEDOT:PSS 为基体, 拉伸性和电导率增强剂满足具有良好水溶性和可作为 PEDOT 有效掺杂剂的高酸性阴离子这两个特性时, 可以实现电导率与拉伸性的协同效应, 此外根据应用选择合适的阴离子还可以进一步提高电导率。实验结果显示, 通过这一方法制备的聚合物薄

膜, 在 100% 应变时电导率大于 $4100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 经 1000 次 100% 应变循环后电导率仍大于 $3600 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 具有良好的循环稳定性, 而当应变为 600% 时电导率保持在 $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上, 其断裂应变达到了 800%, 这一属性优于银纳米线或碳纳米管的可拉伸导体薄膜。

虽然石墨烯具有高透明度、高介电常数等优点, 但由于受小应变裂纹倾向的影响, 其在可拉伸性方面的应用受到了限制^[57]。Liu 等^[36]针对这一缺陷, 在堆叠的石墨烯层之间设计了称为“多层石墨烯/石墨烯卷轴(MGG)”的部分, 在应变的情况下, 石墨烯卷轴保证了部分石墨烯碎片区域的链接, 从而实现了在高应变情况下的优异导电性, 以此改善了石墨烯在拉伸时电导率的不足。MGG 是通过以生长在铜箔上的化学气相沉积(CVD)石墨烯为原料, 在铜箔的一侧覆盖一层聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 而另一侧没有 PMMA 涂层, 石墨烯不可避免地会产生缺陷与裂缝, 在表面张力的作用下卷曲成石墨烯卷轴。作者研究的这种透明导电石墨烯结构, 通过在石墨烯层之间设计了 MMG, 可以在大应变下保持高导电性。与不含 MGG 结构的经典单层石墨烯电极对比结构显示, 双层 MGG 电极结构在 100% 应变情况下拥有 0% 应变时电导率的 21%, 三层 MGG 电极结构的这个数值则达到了 65%, 而经典单层石墨烯电极在 5% 应变时就会完全丧失电导率。使用这种电极结构制造的全碳可拉伸晶体管表现出大于 90% 的透射率, 并在 120% 应变下拥有其原始电流输出的 60% 能力。

目前刚性无机和有机器件的结构工程已经实现了电路级的可拉伸性, 但这需要复杂的制造技术, 而且通常会降低阵列中器件的密度。针对这一现状, Wang 等^[58]提出了使用固有拉伸性的材料来满足电子皮肤设备所需的拉伸性、皮肤相容性和更高的设备密度等参数。作者介绍了一种制造工艺, 可以从各种可拉伸电子聚合物中获得高产量和均匀性, 并通过该工艺制备的一种可伸缩的聚合物晶体管阵列, 实现了高达每平方厘米 347 个晶体管的器件密度。晶体管的平均电荷载流子迁移率与非晶硅相当, 在 1000 次 100% 应变过程中平均载流子变化在一个数量级内, 且无电流-电压磁滞。作者通过使用具备可拉伸性的聚合物晶体管实现了本质上可拉伸的电子皮肤设备且达到了前所未有的器件设备密度, 这种工艺为其他可拉伸聚合物材料提供了一个通用平台, 是制造下一

代可拉伸电子皮肤设备的潜在方法。

2.2 生物相容性和生物降解性

由于电子皮肤的相关应用需要与生物界面紧密相连, 因此生物相容性是此类设备的一个重要考虑因素。而目前电子皮肤制造中常使用的活性材料, 其生物相容性存在不足, 如已经发现碳纳米管由于其小尺寸和针状形态而显示出类似石棉的致病行为^[59], 此外还有报道指出其对高浓度细胞具有高毒性^[60]。Lin 等^[13]通过比较滴铸与旋转铸造的方式制备 CNTs 样品, 探讨了 CNTs 形态对体外细胞毒性的影响。研究发现, 与旋转铸造的 CNTs 的 2D 形态相比, 滴铸表面的粗糙度增加导致更高的细胞毒性。除形态学外, 其他研究表明浓度剂量可能影响生物相容性。Wang 等^[14]研究表明, 无论在体内还是体外低浓度的氧化石墨烯都不会引起毒性反应, 但高剂量的氧化石墨烯具有明显的细胞毒性迹象。

除了生物相容性以外, 在临床医疗行业生物降解性的需求也正在出现。Bettinger 和 Bao^[15]报道了一种由生物相容性和生物降解聚合物制成的可吸收有机场效应晶体管(OFET)。利用聚乙烯醇(PVA)介质、DDFTTF(5,5'-bis(7-dodecyl-9H-fluorene-2-yl)-2,2'-bithiophene)活性层和 Au 触点, 在聚 L-丙交酯(PLGA)基板上制备了该器件。在柠檬酸盐缓冲液中, PLGA 基板在 70 d 的时间内降解完成, 占器件总质量的 99.89%, 说明了生物降解电子产品在电子皮肤应用中的可行性, 如图 2。此外实验发现通过 OFET 的分解而释放的降解产物是其他细胞过程的自然副产品, 因此它们的分解不会引起细胞毒性反应。Boutry 等^[61]报道了一种用于实时监测肌腱机械力的植入式应变和压力传感器, 该传感器也完全由可生物降解材料制成, 其原材料包括可生物降解的弹性体聚(癸二酸甘油酯)(PGS)、聚(八亚甲基马来酸酯(酸酐)柠檬酸)(POMaC)、金属镁、聚乳酸(PLLA)基板。该传感器为手术修复后实时监测患者身体机能而设计, 在其一定的使用时间之后, 体液会穿透包装层, 导致镁的腐蚀和高可溶性镁氧化物的形成, 将通过自然路径消散, 从而实现传感器的自动降解, 无需再次手术进行摘除。实验表明, 该应变与压力传感器的灵敏度可达到 0.4% 的应变和一粒盐(12 Pa)施加的的压强。

丝素蛋白具备天然的生物相容性和生物降解性, 是可穿戴电子设备的理想衬底材料, 但是由于与皮肤的机械失配以及可拉伸电子元件集成的困难, 使得基于丝素的皮肤适配电子器件的实现受

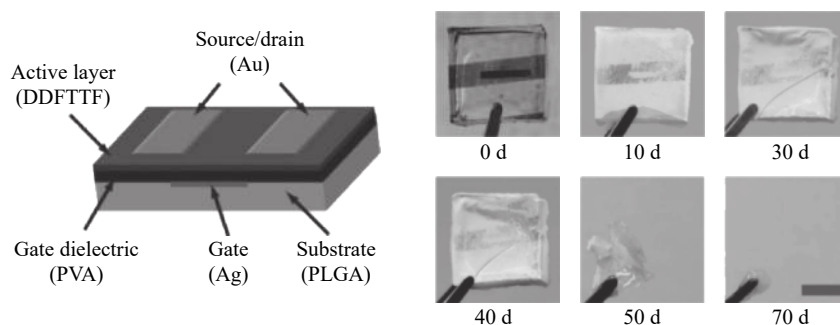


图 2 生物降解传感器^[15]

Fig.2 Biodegradation sensor^[15]

到了限制. Chen 等^[62]对丝素蛋白进行了增塑改性. 通过添加 CaCl_2 和环境水合将丝素蛋白原始的高杨氏模量 (5 ~ 12 GPa) 和低拉伸性 (<20%) 分别调整为 0.1 ~ 0.2 MPa 和 >400%. 作者还通过薄膜金属化和环境水合后形成褶皱结构, 获得了大于 100% 拉伸性的电极. 该项研究论证了具备天然生物相容性和生物降解性的材料应用于柔性可穿戴设备的可能.

2.3 自供电性和自我修复性

压力敏感性和机械自我修复性是人体皮肤的两个主要功能, 将压力传感与可重复自愈的柔性导电材料集成在一起是目前较为新兴的研究方向. Tee 等^[16]提出了一种本质上可自愈的导电复合材料, 是由嵌入氢键有机聚合物基质中的镍纳米结构微粒 (μNi 颗粒) 的复合材料组成, 如图 3. 该材料具有机械与电学自愈性、压力和弯曲敏感性等特性适应于电子皮肤的应用. 实验结果表明, 可以通过控制 μNi 颗粒的量来调节导电率, 最高可达到 $40 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 此外, 这种材料本质上是自我修复的, 其在室温下引起机械损伤造成破裂后, 可在 15 s 内恢复 90% 的初始电导率, 在约 10 min 后

机械性能完全恢复并不会造成任何外部刺激. 当施加外部压力时, 使得 μNi 颗粒相互靠近从而实现压力的传感, 复合阻力与外部施加的弯曲应力或接触阻力成反比. 这种材料表明了使用导电和压阻材料来实现人体皮肤的压力敏感性与自我修复性是可行的, 不过还需要进一步的研究来提高这些材料的稳定性、灵敏度以及与具有其他功能电子皮肤的集成. 近日 Kim 等^[63]提出了一种具有超强拉伸性、高导电率的自我修复纳米复合导体, 由自修复聚合物 (PDMS-4,4'-亚甲基双(苯基脲) (MPU)_{0.4}-异佛尔酮双脲单元 (IU)_{0.6}) 和二维的 AgFs 组成. 通过自愈聚合物 (SHP) 的有效应变能耗散、自对准和重排自发形成的银纳米颗粒包围的银薄片以及其在应变自修复聚合物基质中的自组装的协同作用, 使得该导体表现出了高拉伸性、高导电性和自我修复性. 制备的这种纳米复合导体能在 3500% 的拉伸应变下表现出初始高达 $1137 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的导电率, 并且在 60 h 内逐渐增加到 $3086 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

电子皮肤的自供电性目前主要依靠可拉伸的太阳能电池实现, 目前关于可拉伸太阳能电池的研究主要集中在材料与结构方面. Lipomi 等^[17]在

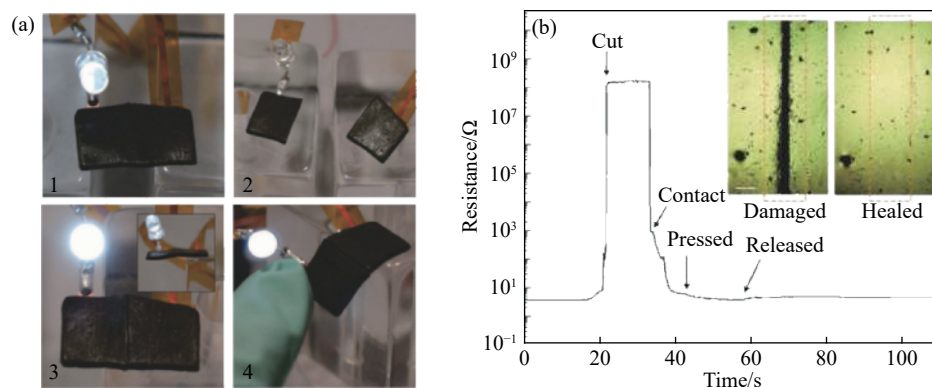


图 3 一种本质上可自愈的导电复合材料. (a) 与 LED 灯串联的导电复合材料; (b) 通过复合膜电阻测量的电自愈^[16]

Fig.3 An intrinsically self-healing conductive composite: (a) an LED connected in series with the conductive composite; (b) electrical self-healing as measured through the resistance of the composite film^[16]

研究了一个可伸缩的有机光伏(OPV)电池. 作者通过在预拉伸的PDMS弹性基底上沉积了一个由PEDOT:PSS制成的透明电极, 其上是聚(3-己基噻吩):(6,6)-苯基-C61-丁酸甲酯(P3HT:PCBM)的活性层以及一个共晶镓铟(EGaIn)的液态金属顶部接触层来制备. 这种有机太阳能电池可以被拉伸到27%且具有可逆性, 其光伏特性几乎不变. 该研究小组还对有机太阳能电池的光伏特性影响因素进行了研究^[64]. 通过对两种不同共轭聚合物及其与PCBM的共混物对拉伸性能达到20%的有机太阳能电池的光伏特性进行比较, 其中可拉伸基底、透明电极、顶部电极分别为PDMS、PEDOT:PSS以及共晶镓铟. 基于屈曲的弹性模量测量结果表明, 共轭聚合物的特性会显著影响太阳能电池的应变响应, PCBM在本体异质结膜中的混合使得P3HT比使用DPPT-TT(重复单元包含二酮吡咯并吡咯, 噻吩, 噻吩并噻吩和噻吩的亲水聚合物)变得更硬.

2.4 温度敏感性

Jeon等^[18]研究了一种基于镍微粒子填充二元聚合物复合材料的无线温度传感器, 与单一聚合物复合材料制备的温度传感器相比, 该传感器具有更好的重现性. 该无线温度传感器由镍微粒子填充二元聚合物复合材料与聚乙烯(PE)和聚环氧乙烷(PEO)为基体设计而成, 这些材料显示出比其他类型的柔性温度传感器更好的灵敏度, 灵敏度搞到 $0.3 \text{ V} \cdot \text{C}^{-1}$. 实验结果表明该无线温度传感器在 $35 \sim 42 \text{ C}$ 时具有很强的正温度系数效应, 适用于人体温度的检测.

Han等^[65]研究了一种能够精确、连续测量生理健康状况的薄而柔软的电子皮肤传感器, 可以对人体各部位的温度及压力进行监测. 该传感器采用了无电池设备设计, 具有无限供电功能, 通过近场通信(NFC)功率传输和数据传输, 将安装在人体上的电子皮肤设备采集到的数据流传输到远程读取器的中央采集/控制系统中可组装成人体生

理过程的温度/压力空间分布图. 作者已经在临床睡眠实验室和可调式医院病床上进行了人体研究, 目前具备了包括监测昼夜循环和减轻压力诱发的皮肤溃疡的风险. 该电子皮肤传感器设备由一个具备NFC通信功能的集成电路芯片、用于无限能量手机和温度感激模拟的数字转换系统、压力传感器等部件构成, 外部由聚二甲基硅氧烷PDMS进行封装, 与人体接触部分涂抹生物相容性皮肤胶以保障设备的生物相容性. 整个设备薄而柔软, 最大限度地缩短温度段传感器与皮肤之间的热平衡时间, 可以贴于人体的各个部位, 从而实现对整个身体的温度与压力传感.

3 多功能集成电子皮肤研究进展

由于新材料和新技术的不断涌现, 目前已经出现了越来越多具有不同功能的传感器并可以应用在电子皮肤当中, 但是把各种不同功能的传感器集成到同一电子皮肤设备上, 即是电子皮肤同时具有多种功能目前仍然是电子皮肤领域的一个热点与难点.

Kim等^[66]研究了一种电子系统, 可以像纹身一样安置在人体皮肤上, 这套系统包括电生理, 温度和应变传感器的系统, 以及晶体管, 发光二极管, 光电探测器, 射频电感器, 电容器, 振荡器和整流二极管等部件, 太阳能电池和无线线圈被集成到自供电系统中. 该设备的薄厚度与柔软性, 可以实现与人体皮肤表面的保角接触, 即使在皮肤变形时, 该设备也能随之改变且无分层或滑动. 实验结果显示该系统可以可逆地拉伸到30%而不受损伤或分层, 足以适应人类的自然运动.

Kim等^[19]研究了一种可以感知压力、应力和温度的多功能型的传感器, 并可应用于电子皮肤. 该传感器由具有共形涂敷的银纳米线的金纳米颗粒(AuNP-AgNW)沉积在PDMS中作为弹性体导体, 聚(3-己基噻吩-2,5-二基(P3HT-NF)与PDMS渗透复合作为弹性体半导体以及离子凝胶电介质

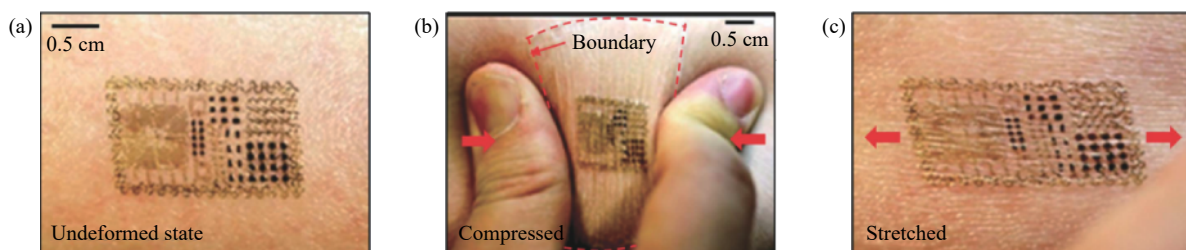


图4 多功能表皮电子系统. (a)未变形; (b)压缩; (c)拉伸^[66]

Fig.4 Multifunctional epidermal electronic system: (a) undeformed; (b) compressed; (c) stretched^[66]

组成. 作者将 AuNP-AgNW/PDMS 复合材料作为可拉伸导体与 P3HT-NF/PDMS 弹性体半导体形成欧姆接触. 由于制备过程中 P3HT-NF 的结晶度的提高, 从而提高了载流子迁移率. 制造的薄膜晶体管在 50% 拉伸时可以保持其初始电性能超过 55%, 并且由于结晶度的提高而表现出最高的基于 P3HT 的场效应迁移率 $1.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$.

Hua 等^[67]在多功能集成的电子皮肤上取得了突破, 作者研究了一种机械感测电子皮肤, 由机械灵活且可拉伸的传感器网络组成, 这些传感器网络可以检测和量化各种刺激以模仿人体的体感系统, 如触觉、冷热和皮肤疼痛的感觉受体和神经网络. 这种多功能的传感器网络集成在结构化聚酰亚胺网络上来实现特定可扩展的传感器单元, 其性能包括但不限于温度、平面应变、湿度、光、磁场、压力等.

4 结论与展望

近年来, 电阻式、电容式、压电式、光学式、无线传感等传感原理都在电子皮肤传感器中得以应用, 并得益于聚二甲基硅氧烷、碳纳米管、石墨烯等新材料的使用和新型传感器结构设计、纳米制造技术和 3D 打印等先进技术的出现, 电子皮肤触觉传感器在可拉伸/压缩性、生物相容性、生物降解性、自供电性、自修复性、温度敏感性以及多功能集成等方面已取得了突破性的研究进展, 越来越接近人类皮肤特性. 尽管目前电子皮肤领域发展迅速, 但在实现将多功能集成到大面积、低成本传感器阵列的目标之前, 仍然需要进一步研究.

(1) 虽然研究人员们目前已经赋予了电子皮肤可拉伸/压缩性、生物相容性、生物降解性等诸多性能, 甚至其某些性能超过了人类皮肤, 如拉伸性伸展距离可以是人类皮肤的很多倍、柔性触觉传感器也具有比人类皮肤高得多的空间分辨率等, 但是现有的电子皮肤传感器依然与人类皮肤的感知存在着巨大的差距. 大面积电子皮肤传感器的扩展性差, 高灵敏电子皮肤传感器的制备工艺复杂、成本高昂、柔性与弹性之间的兼顾等问题都亟待解决, 进一步优化材料以获得电子皮肤检测限度、灵敏度、稳定性等性能的提升, 以及实现与人体神经交互^[68]等新功能的拓展仍然是必要的.

(2) 多功能电子皮肤传感器阵列可以同时检测温度、压力、湿度等多种参数, 具有拉伸性、自修复性、生物相容性等特性, 其综合性能最接近于

人类皮肤, 是电子皮肤传感器的发展目标. 制备工艺复杂、制造成本高昂、集成功能有限是目前制约多功能电子皮肤传感器阵列发展的主要因素. 电子皮肤需要有源电路来连接大量设备以实现各种功能, 所以需要最小的布线复杂度以及最快的响应速度来实现高效能, 探究新的制备工艺, 优化传感器结构设计是实现多功能电子皮肤传感器阵列的大面积、低成本制备的可行途径.

随着 5G 时代的即将到来, 万物互联的理想将会逐步实现, 作为数据检测终端的传感器也将迎来新一轮快速发展的机遇, 电子皮肤作为智能传感器的一种应用同样将迎来新的发展机遇. 相信随着医疗检测和信息技术不断发展, 电子皮肤的新性能会愈加丰富, 而大面积、低成本的多功能电子皮肤传感器阵列也会伴随着 5G 浪潮而得以实现, 在医疗健康、机器人等领域带来更多的应用.

参 考 文 献

- [1] Amjadi M, Kyung K U, Park I, et al. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(11): 1678
- [2] Bae G Y, Pak S W, Kim D, et al. Linearly and highly pressure-sensitive electronic skin based on a bioinspired hierarchical structural array. *Adv Mater*, 2016, 28(26): 5300
- [3] Trung T Q, Lee N E. Flexible and stretchable physical sensor integrated platforms for wearable human-activity monitoring and personal healthcare. *Adv Mater*, 2016, 28(22): 4338
- [4] Wang X D, Zhang H L, Dong L, et al. Self-powered high-resolution and pressure-sensitive triboelectric sensor matrix for real-time tactile mapping. *Adv Mater*, 2016, 28(15): 2896
- [5] Xu S, Zhang Y H, Jia L, et al. Soft microfluidic assemblies of sensors, circuits, and radios for the skin. *Science*, 2014, 344(6179): 70
- [6] Zhong W B, Liu Q Z, Wu Y Z, et al. A nanofiber based artificial electronic skin with high pressure sensitivity and 3D conformability. *Nanoscale*, 2016, 8(24): 12105
- [7] Hammock M L, Chortos A, Tee B C K, et al. 25th anniversary article: the evolution of electronic skin (e-skin): a brief history, design considerations, and recent progress. *Adv Mater*, 2013, 25(42): 5997
- [8] Wu Z C, Chen Z H, Du X, et al. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science*, 2004, 305(5688): 1273
- [9] Opatkiewicz J P, LeMieux M C, Liu D, et al. Using nitrile functional groups to replace amines for solution-deposited single-walled carbon nanotube network films. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 4845
- [10] Small W R, in het Panhuis M. Inkjet printing of transparent, electrically conducting single-walled carbon-nanotube composites.

- Small*, 2007, 3(9): 1500
- [11] Kang S J, Kocabas C, Ozel T, et al. High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnol*, 2007, 2: 230
- [12] Lipomi D J, Vosgueritchian M, Tee B C K, et al. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nature Nanotechnol*, 2011, 6: 788
- [13] Lin D W, Bettinger C J, Ferreira J P, et al. A cell-compatible conductive film from a carbon nanotube network adsorbed on poly-L-lysine. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 10026
- [14] Wang K, Ruan J, Song H, et al. Biocompatibility of graphene oxide. *Nanoscale Res Lett*, 2011, 6: art. No. 8
- [15] Bettinger C J, Bao Z N. Organic thin-film transistors fabricated on resorbable biomaterial substrates. *Adv Mater*, 2010, 22(5): 651
- [16] Tee B C K, Wang C, Allen R, et al. An electrically and mechanically self-healing composite with pressure- and flexion-sensitive properties for electronic skin applications. *Nature Nanotechnol*, 2012, 7: 825
- [17] Lipomi D J, Tee B C K, Vosgueritchian M, et al. Stretchable organic solar cells. *Adv Mater*, 2011, 23(15): 1771
- [18] Jeon J, Lee H B R, Bao Z N. Flexible wireless temperature sensors based on Ni microparticle-filled binary polymer composites. *Adv Mater*, 2013, 25(6): 850
- [19] Kim H J, Sim K, Thukral A, et al. Rubbery electronics and sensors from intrinsically stretchable elastomeric composites of semiconductors and conductors. *Sci Adv*, 2017, 3(9): art. No. e1701114
- [20] Jin X, Chang X D, Wang W Y, et al. Research progress in flexible wearable strain sensors based on polydimethylsiloxane. *J Mater Eng*, 2018, 46(11): 13
(金欣, 畅旭东, 王闻宇, 等. 基于聚二甲硅氧烷柔性可穿戴传感器研究进展. *材料工程*, 2018, 46(11): 13)
- [21] Cai Y C, Huang W, Dong X C. Wearable and flexible electronic strain sensor. *Chin Sci Bull*, 2017, 62(7): 635
(蔡依晨, 黄维, 董晓臣. 可穿戴式柔性电子应变传感器. *科学通报*, 2017, 62(7): 635)
- [22] He Y, Zhou Y Y, Liu H, et al. Research progress of flexible pressure sensors based on carbon materials. *Chem Ind Eng Prog*, 2018, 37(7): 2664
(何崑, 周艺颖, 刘皓, 等. 基于碳材料的柔性压力传感器研究进展. *化工进展*, 2018, 37(7): 2664)
- [23] Luo S, Zhou X, Yang J, et al. The application of carbon nanomaterials in the flexible pressure sensor. *J Funct Mater*, 2018, 49(8): 08048
(罗实, 周熙, 杨俊, 等. 碳纳米材料在柔性压力传感器中的应用. *功能材料*, 2018, 49(8): 08048)
- [24] Clippinger F W, Avery R, Titus B R. A sensory feedback system for an upper-limb amputation prosthesis. *Bull Prosthet Res*, 1974: 247
- [25] Codd R D, Nightingale J M, Todd R W. An adaptive multi-functional hand prosthesis. *J Physiology*, 1973, 232(2): 55P
- [26] Zhang C R, Liu W J, Wang L S, et al. Electronic skin patent analysis. *China Invent Patent*, 2016(3): 26
(张超然, 刘婉姬, 王立石, 等. 电子皮肤专利分析. *中国发明与专利*, 2016(3): 26)
- [27] Schwartz G, Tee B C K, Mei J G, et al. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring. *Nature Commun*, 2013, 4: 1859
- [28] Moon J H, Baek D H, Choi Y Y, et al. Wearable polyimide-PDMS electrodes for intrabody communication. *J Micromech Microeng*, 2010, 20(2): 025032
- [29] Jung H C, Moon J H, Baek D H, et al. CNT/PDMS composite flexible dry electrodes for long-term ECG monitoring. *IEEE Trans Biomed Eng*, 2012, 59(5): 1472
- [30] Chen C Y, Chang C L, Chien T F, et al. Flexible PDMS electrode for one-point wearable wireless bio-potential acquisition. *Sens Actuators A*, 2013, 203: 20
- [31] Jung J M, Cha D Y, Kim D S, et al. Development of PDMS-based flexible dry type SEMG electrodes by micromachining technologies. *Appl Phys A*, 2014, 116(3): 1395
- [32] Graudejus O, Görrn P, Wagner S. Controlling the morphology of gold films on poly (dimethylsiloxane). *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(7): 1927
- [33] Adrega T, Lacour S P. Stretchable gold conductors embedded in PDMS and patterned by photolithography: fabrication and electromechanical characterization. *J Micromech Microeng*, 2010, 20(5): art. No. 055025
- [34] Ryu S, Lee P, Chou J B, et al. Extremely elastic wearable carbon nanotube fiber strain sensor for monitoring of human motion. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 5929
- [35] Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nature Nanotechnol*, 2011, 6: 296
- [36] Liu N, Chortos A, Lei T, et al. Ultratransparent and stretchable graphene electrodes. *Sci Adv*, 2017, 3(9): e1700159
- [37] Boland C S, Khan U, Backes C, et al. Sensitive, high-strain, high-rate bodily motion sensors based on graphene-rubber composites. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 8819
- [38] Wu W Z, Wen X N, Wang Z L. Taxel-addressable matrix of vertical-nanowire piezotronic transistors for active and adaptive tactile imaging. *Science*, 2013, 340(6135): 952
- [39] Sinha S K, Noh Y, Reljin N, et al. Screen-printed PEDOT: PSS electrodes on commercial finished textiles for electrocardiography. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(43): 37524
- [40] Hage-Ali S, Tiercelin N, Coquet P, et al. A millimeter-wave inflatable frequency-agile elastomeric antenna. *IEEE Antennas Wirel Propag Lett*, 2010, 9: 1131
- [41] Zang Y P, Zhang F J, Di C A, et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications. *Mater Horiz*, 2015, 2(2): 140
- [42] Bae S H, Lee Y, Sharma B K, et al. Graphene-based transparent strain sensor. *Carbon*, 2013, 51: 236

- [43] Chou H H, Nguyen A, Chortos A, et al. A chameleon-inspired stretchable electronic skin with interactive colour changing controlled by tactile sensing. *Nature Commun*, 2015, 6: 8011
- [44] Cai L, Song L, Luan P S, et al. Super-stretchable, transparent carbon nanotube-based capacitive strain sensors for human motion detection. *Sci Rep*, 2013, 3: 3048
- [45] Jeong J W, Kim M K, Cheng H, et al. Capacitive epidermal electronics for electrically safe, long-term electrophysiological measurements. *Adv Healthcare Mater*, 2014, 3(5): 642
- [46] Dargahi J, Najarian S. Human tactile perception as a standard for artificial tactile sensing—a review. *Int J Med Rob Comput Assist Surg*, 2004, 1(1): 23
- [47] Sun Q J, Seung W, Kim B J, et al. Active matrix electronic skin strain sensor based on piezopotential-powered graphene transistors. *Adv Mater*, 2015, 27(22): 3411
- [48] Yun S, Park S, Park B, et al. Polymer-waveguide-based flexible tactile sensor array for dynamic response. *Adv Mater*, 2014, 26(26): 4474
- [49] Ramuz M, Tee B C K, Tok J B H, et al. Transparent, optical, pressure-sensitive artificial skin for large-area stretchable electronics. *Adv Mater*, 2012, 24(24): 3223
- [50] Wagner S, Bauer S. Materials for stretchable electronics. *MRS Bull*, 2012, 37(3): 207
- [51] Yao S S, Zhu Y. Stretchable conductors: nanomaterial-enabled stretchable conductors: strategies, materials and devices. *Adv Mater*, 2015, 27(9): 1479
- [52] Yan C Y, Lee P S. Stretchable energy storage and conversion devices. *Small*, 2014, 10(17): 3443
- [53] Lipomi D J, Bao Z N. Stretchable and ultraflexible organic electronics. *MRS Bull*, 2017, 42(2): 93
- [54] Matsuhisa N, Kaltenbrunner M, Yokota T, et al. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. *Nature Commun*, 2015, 6: 7461
- [55] Tybrandt K, Vörös J. Fast and efficient fabrication of intrinsically stretchable multilayer circuit boards by wax pattern assisted filtration. *Small*, 2016, 12(2): 180
- [56] Wang Y, Zhu C X, Pfaltner R, et al. A highly stretchable, transparent, and conductive polymer. *Sci Adv*, 2017, 3(3): art. No. e1602076
- [57] Kim H, Ahn J H. Graphene for flexible and wearable device applications. *Carbon*, 2017, 120: 244
- [58] Wang S H, Xu J, Wang W C, et al. Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array. *Nature*, 2018, 555(7694): 83
- [59] Poland C A, Duffin R, Kinloch I, et al. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnol*, 2008, 3: 423
- [60] Pantarotto D, Briand J P, Prato M, et al. Translocation of bioactive peptides across cell membranes by carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2004(1): 16
- [61] Boutry C M, Kaizawa Y, Schroeder B C, et al. A stretchable and biodegradable strain and pressure sensor for orthopaedic application. *Nature Electron*, 2018, 1: 314
- [62] Chen G, Matsuhisa N, Liu Z Y, et al. Plasticizing silk protein for on-skin stretchable electrodes. *Adv Mater*, 2018, 30(21): art. No. e1800129
- [63] Kim S H, Seo H, Kang J, et al. An ultrastretchable and self-healable nanocomposite conductor enabled by autonomously percolative electrical pathways. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 6531
- [64] Lipomi D J, Chong H, Vosgueritchian M, et al. Toward mechanically robust and intrinsically stretchable organic solar cells: evolution of photovoltaic properties with tensile strain. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 107: 355
- [65] Han S, Kim J, Won S M, et al. Battery-free, wireless sensors for full-body pressure and temperature mapping. *Sci Transl Med*, 2018, 10(435): art. No. eaan4950
- [66] Kim D H, Lu N S, Ma R, et al. Epidermal electronics. *Science*, 2011, 333(6044): 838
- [67] Hua Q L, Sun J L, Liu H T, et al. Skin-inspired highly stretchable and conformable matrix networks for multifunctional sensing. *Nature Commun*, 2018, 9: 244
- [68] Molina-Lopez F, Gao T Z, Kraft U, et al. Inkjet-printed stretchable and low voltage synaptic transistor array. *Nature Commun*, 2019, 10: 2676