

金属有机框架在电子应变皮肤中的研究综述

伍珊¹ 熊雷^{1*} 梁乐¹ 王月华² 游文言¹

(1. 重庆理工大学, 重庆 巴南 400054; 2. 重庆师范大学, 重庆 沙坪坝 401331)

摘要: 柔性电子技术不断发展, 电子应变皮肤作为模仿人皮肤感受外界应变的重要元件, 也越来越受到人们的关注。金属有机框架材料由于其可调控的多孔结构、高的比表面积以及良好的柔性、化学稳定性, 对于电子应变皮肤来说有特别之处。本文对金属有机框架材料在柔性应变传感器中的最新应用进行了梳理, 主要研究了其对于提高传感器灵敏度、响应速度、循环稳定性的作用。通过合理设计金属有机框架结构、组分来改善电子皮肤信号转换性能与机械耐久性, 从而在健康监测、人机交互、软体机器人等各方面可以发挥很大作用。虽然目前的研究已经取得了很大的成果, 但是材料规模化制备、环境适应性、长期稳定性等方面仍然存在问题。未来的研究要继续探寻金属有机框架同柔性基体之间的界面改善办法, 创造出新的复合结构, 从而提升其在多功能电子皮肤里应用的可能性。

关键词: 金属有机框架; 电子应变皮肤; 柔性传感器; 可穿戴设备; 智能材料

一、引言

电子应变皮肤属于柔性电子技术的一个分支, 它的目的是模拟人的皮肤对机械应变的感觉。近年来随着可穿戴设备、健康监测系统、软体机器人等领域的迅速发展, 对高灵敏度、高稳定性、可拉伸性电子皮肤的需求也越来越大。传统的应变传感材料如金属箔、半导体应变片虽然已经被广泛使用, 但是它们具有刚性大、柔韧性差、灵敏度低等特点, 不能满足在柔性电子系统中的进一步使用。因此开发新型功能材料成了推动电子皮肤技术发展的关键。

金属有机框架材料是一类由金属离子与有机配体通过配位键自组装形成的晶态多孔材料, 具有结构可调、比表面积大、孔隙率高以及表面化学性质丰富等特点。自二十世纪九十年代被系统提出以后, MOFs 在气体储存、催化、药物递送等方面已经取得了重要成果。近些年来, 研究者们逐渐探究 MOFs 在柔性电子器件领域的应用前景, 尤其集中在应变传感上。MOFs 的多孔结构在外力作用下会可逆地发生形变, 引起电阻或者电容等电学参数的明显改变, 从而对外界应变做出灵敏的检测。

将 MOFs 应用到电子应变皮肤上有多重意义。一方面, 由于 MOFs 的高度可设计性可以通过对金属中心、有机配体以及合成条件进行调节, 从而改善材料的电学性能和机械适应性, 以满足不同的应用场合对于灵敏度以及稳定性的要求。另一方面, MOFs 可以和柔性聚合物基底(聚二甲基硅氧烷、聚酰亚胺等)结合形成高弹性、敏感性好的功能薄膜, 为开发轻薄、可伸展、低功耗的电子皮肤提供了一种新的思路。另外一些 MOFs 具有生物相容性以及环境稳定性, 适合于长时间的健康监测和植入式医疗装置。虽然 MOFs 在电子应变皮肤中有着广阔的应用前景, 但是目前仍然存在材料规模化制备、界面结合强度、长期循环稳定性等方面的挑战。对 MOFs 在这个领域的发展背景和发展动因进行了系统的了解, 有利于把握未来

作者简介: 伍珊(2007-), 女, 本科生, 研究方向为金属材料工程。

梁乐(2003-), 男, 本科生, 研究方向为制造系统工程与管理信息系统。

王月华(2005-), 女, 本科生, 研究方向为金属材料工程。

游文言(2005-), 女, 本科生, 研究方向为制造系统工程与管理信息系统。

通讯作者: 熊雷(1994-), 男, 本科生, 研究方向为电气系统及其自动化。

的技术发展方向,使高性能电子皮肤由实验室走向实际应用。

2 金属有机框架材料的基本特性及其在柔性电子中的优势

2.1 金属有机框架的结构可设计性与多功能性

金属有机框架材料最显著的特点就是它的晶体结构高度可设计,由此产生了多功能性。此类材料是由金属离子或者金属簇与有机配体经由配位键自组装而成,其结构单元具备“模块化”的特性,这就让研究者可以凭借准确挑选金属中心以及有机配体,从而对材料的孔径、孔道形状和表面化学性质实施调控。刘金宝认为合理选择金属中心是设计新型 MOFs 材料、调节其性质的行之有效的方法。通过调节配体的共轭程度或者引入具有氧化还原活性的金属节点,可以明显改变材料的电子传输性质,满足柔性电子器件对导电性要求。

MOFs 的多功能性同它的结构可设计性有密切联系。由于材料内部存在大量的规则排列的孔道和活性位点,所以其比表面积通常很大,可以为分子吸附、离子传输、界面相互作用提供丰富的平台。Xueying Fan 等学者指出,MOFs 有各种配体和金属中心,可以设计出不同组成类型、孔道尺寸大小的 MOFs,结构多样使得 MOFs 除了在传统催化、气体分离等领域应用外,还在柔性应变传感方面具有独特优势。当外力作用于 MOFs 基复合材料时,其多孔结构会发生可逆形变,造成离子传输路径或者电子跃迁势垒的变化,进而产生可以检测的电信号响应。该机制使 MOFs 能够把机械应变直接转化成电学信号的变化,从而对外界刺激做出灵敏的感知。

柔性电子的应用中,MOFs 的结构可设计性也表现在其与聚合物基底的兼容性上。利用界面工程或者原位合成的方法,在聚二甲基硅氧烷等弹性体表面制备出均匀的 MOFs 薄膜,形成具有较好柔韧性、拉伸性的复合传感层。研究显示,调控 MOFs 晶体尺寸、形貌和在基底中分布密度可以改善复合材料的应变响应范围和灵敏度。由于具有可以定制的结构特点,所以 MOFs 可以满足不同的应用场景下电子皮肤对性能的不同要求,在健康监测中需要高灵敏度来检测微弱生理信号,在软体机器人中则要兼顾材料的耐久性以及大形变的适应能力。

MOFs 的多功能性还可以通过后合成修饰或者复合其他功能材料来扩展。在 MOFs 孔道中加载导电聚合物或者碳纳米材料,可以构建出具有协同效应的复合传感体系,既保留了 MOFs 的结构特性,又提高了电荷传输效率。部分 MOFs 还具有刺激响应性,在外界的光、热或者化学物质的刺激下会发生结构相变或者电子态转变,这对研制具有环境自适应能力的智能电子皮肤来说是有可能的。Hui Yang 等学者提出 MOFs 有超高比表面积、优异的多孔结构、卓越的可定制性,是一种非常理想的柔性电子用多功能材料^[3]。

金属有机框架材料的结构可设计性,为它在电子应变皮肤上的应用打下了良好的基础。经由合理安排金属节点同有机配体的组合情况,可以对材料的孔道结构以及表面化学性质加以调控,从而达到对材料电学响应特性及机械性能实施精确定制的目的。该种结构功能一体化的设计思路使得 MOFs 可以有效解决传统应变传感材料在柔性、灵敏度、多功能集成方面存在的缺陷,给新一代电子皮肤的发展提供新的材料解决方案。

2.2 金属有机框架的机械柔性及电学特性调控策略

金属有机框架材料的机械柔性及电学性质,是其在电子应变皮肤中得以应用的关键。合理的设计材料的方法,可以有效地对 MOFs 的力学行为、电荷传输性能进行调控,使得它更符合柔性电子器件对可拉伸性、灵敏度和稳定性的要求。

在机械柔性调控方面,研究者主要从晶体结构设计、复合界面工程两方面着手。MOFs 本身是晶态材料,柔韧性受金属-配体键强度、孔道拓扑结构、层间相互作用影响。选择合适的金属中心(锌、铜等)和柔性有机配体(含醚键或烷基链的羧酸类配体)可以构造出具

有本征弹性的 MOFs 框架。这类材料在外界应力之下,可以做到可逆的键角旋转或者配体弯曲,而不是刚性断裂,因而其形变耐受度会得到很大提升。另外,将 MOFs 与弹性聚合物(聚二甲基硅氧烷、聚氨酯等)复合,可以提高整体的柔性。调节 MOFs 纳米晶体在聚合物基体中的分散状况及与基体的界面结合强度,形成应力传递均匀的复合网络,既保持了 MOFs 的多孔性,又有较好的可拉伸性和回复性。

电学特性的调控手段更为丰富。传统的 MOFs 多为绝缘体或者半导体,导电性一般不能满足直接用于应变传感的要求。近几年来,导电 MOFs 开发取得了重要进展。研究者在 π 共轭有机配体(三亚吡啶类化合物)中加入或者构造出具有金属-金属键的扩展结构,使材料的载流子迁移率得到提高。崔超慧认为由于 HAT 具有独特的拓扑结构和电子特性,已经被广泛地用来构建超分子材料、共价有机框架材料、多孔氢键有机框架材料、金属有机框架材料等,使用该类共轭配体为设计高电导率 MOFs 提供了一条新的思路。另一种方法就是通过后合成修饰在 MOFs 的骨架上引入氧化还原活性中心,或者将它和导电纳米材料(石墨烯、MXene)复合起来。Hui Yang 等学者认为“MXene-MOFs 复合材料的电导率更高,表面化学更丰富,还有分级结构,协同作用使电子/离子快速转移”^[3]。这样一种复合方式可以维持 MOFs 结构的优点,并且借助导电填料的渗流网络来完成有效的电荷传递。

机械柔性同电学性能之间有密切的关系。在外在应变的作用下,MOFs 的晶体结构或者复合材料的微观形貌会发生变化,从而影响到它的电学响应。MOFs/聚合物复合材料被拉伸时,内部导电通路会发生重构,造成电阻出现规律性的改变,这样的压阻效应便是应变传感的根本所在。通过优化材料的杨氏模量、断裂伸长率、电导率三者之间的匹配关系来达到对传感器灵敏度(GF 值)和工作范围进行精确调节的目的。对大形变下工作的电子皮肤应用来说,一般希望材料具有较高的电导率,并且具有较低的弹性模量以及良好的疲劳耐久性。

表面和界面工程也是提高 MOFs 基应变传感器性能的重要方法。在 MOFs 晶体表面接枝柔性分子链或者设计核壳结构,可以改善应变集中情况,削减循环加载时的损伤累积。改善 MOFs 与柔性基底之间的界面相容性,可以提高应力传递效率,使传感器的响应更加一致,信噪比较高。

从总体上来说,经过分子结构设计,构筑复合材料和改善界面等多层面上的手段,可以协同改变金属有机框架的机械柔性与电学性质,使其更符合电子应变皮肤对于高灵敏度,宽应变范围以及长时间稳定性的需求。这些调控策略给开发新一代高性能柔性传感材料提供重要的技术途径。

3 金属有机框架在电子应变皮肤中的具体应用与研究进展

3.1 基于金属有机框架的应变传感器设计与性能优化

基于金属有机框架的应变传感器设计主要是从材料选择、结构构建、性能优化三个方面进行的。从材料角度来讲,导电型 MOFs 由于特殊的电子传输性能而备受研究者的重视。采用共轭有机配体或者构建金属-金属键合结构,可以明显提高材料的本征电导率,给应变传感提供高效的电荷传输通道^[5]。利用四硫富瓦烯类配体构建的 MOFs 材料,由于 $\pi-\pi$ 堆叠结构有利于载流子迁移,在微小应变下就能产生明显的电阻变化。

传感器结构设计既要考虑柔性的特点,也要考虑稳定性的要求。一种常用的方法是把 MOFs 纳米晶体同弹性聚合物(聚二甲基硅氧烷等)混合起来,形成三维的导电网络。该网络在拉伸过程中会发生可逆重构,利用压阻效应实现应变测量。金凡在研究中提出,基于微结构的柔性压力传感器灵敏度高、应变范围宽^[6],在 MOFs/聚合物复合体系中也体现出来。调节 MOFs 颗粒大小分布及其在基体中分散状态可以改善导电通道的连续性,从而提高传感器的响应线性度和稳定性。

性能优化的核心是界面工程和功能整合。MOFs 的多孔结构为表面修饰提供了一个平台,负载上离子液体或者导电聚合物可以提高界面电荷转移的效率,从而提高传感器的灵敏度。许君等学者在呼吸监测传感器的研究中提出,基于强度调制原理的光纤传感器具有制作简单、受环境干扰小等特点^[7],该思路可以借鉴到 MOFs 传感器的设计中来,利用 MOFs 孔道对某种分子的选择性吸附,结合电学信号的变化,实现应变和化学物质的双模态感知。另外改善 MOFs 与基底的界面结合强度,可减小循环加载时的结构损伤,从而大大提高传感器的使用寿命。

在应用导向的设计中,MOFs 传感器的柔性以及生物相容性就显得十分关键。就健康监测而言,需要保证传感器在人体皮肤上长时间佩戴的舒适性、安全性。王正等学者认为“电子皮肤在中医诊疗中要冲破材料和多模态数据融合这些壁垒”,^[8]这就对 MOFs 传感器提出了要求,即高灵敏度的同时也要有透气性以及低致敏性。采用生物相容性配体(氨基酸衍生物)或者天然高分子涂层,可以改善传感器和生物组织的相容性。基于金属有机框架的应变传感器依靠分子结构设计、复合体系构建、界面功能化策略等手段,实现了灵敏度、稳定性、适应性三者之间的协同提高。未来的研究还要探索 MOFs 晶体取向控制、大规模薄膜制备等关键技术,才能把 MOFs 晶体应用到智能可穿戴设备上。

3.2 金属有机框架电子皮肤在健康监测与人机交互中的应用实例

金属有机框架电子皮肤在健康监测方面已经体现出明显的优势。人体生理信号监测,基于 MOFs 的柔性传感器可以贴附在皮肤表面,对脉搏,呼吸频率,关节活动等微弱的生理信号进行监测。像把导电 MOFs 同弹性聚合物混合起来做成薄膜传感器,可以直接贴在手腕或者脖子上,依靠压阻效应去捕捉血管搏动造成的细微形变,然后把这个形变转化成电阻的变化。许君在研究呼吸监测技术的时候提出,柔性可穿戴光电式呼吸监测传感器相比电学式传感器具有抗电磁干扰、测量电气安全等优势^[7],同样地,MOFs 基传感器的多孔结构可以有效地分散应力,避免局部应变集中,使传感器在长时间佩戴下保持信号的稳定性。另外,由于 MOFs 材料生物相容性好,所以可以和人体皮肤安全接触,不会引起过敏反应,适合婴幼儿或者敏感人群长期健康监测。

MOFs 电子皮肤给智能假肢、触觉反馈系统以及虚拟现实界面提供新的感知方法。将 MOFs 传感单元集成到机械手指或者机器人关节表面,可以对抓取力度、表面纹理、滑动状态等进行实时感知。利用 MOFs 材料对外界应变的高灵敏度,开发出能够精准捕捉手部微小动作的智能手套,把手部动作转换成控制指令,实现远程操作或虚拟环境的交互。MOFs 的多孔结构可以负载功能分子(离子液体或者荧光染料),实现多模态信号输出,从而增强人机交互的维度和自然度。值得注意的是 MOFs 可以和柔性电路无缝集成,可以大面积制造出空间分辨率的感知网络,为复杂曲面触觉映射打下了基础。

研究者已经开发出多种 MOFs 基电子皮肤原型设备。以运动康复监测为例,将 MOFs 传感器嵌入弹性织物中,制成智能护膝、护腕等,可以实时跟踪关节弯曲角度、肌肉活动情况,给康复训练提供量化数据支持。软体机器人当中,覆盖 MOFs 敏感层的机器人皮肤可以感知外界接触的压力及分布情况,从而使得机器人更加柔顺、安全地进行物体的抓取。Hui Yang 等学者对 MOFs 和 MXene 复合物做出如下总结,“MXene 与 MOFs 的复合材料电导率高、表面化学丰富、分级结构”,此类复合策略改善了电子皮肤在复杂环境中的信号稳定性和响应速度。虽然 MOFs 电子皮肤在健康监测和人机交互方面已经取得初步的成果,但是实际应用仍然存在很多困难。长期使用时传感器要克服汗液侵蚀、机械疲劳、信号漂移等。未来研究需要进一步改善 MOFs 和基体的界面结合强度,开发自愈合或者可降解的 MOFs 材料,从而延长器件的使用寿命,减少环境负担。集成无线传输和边缘计算能力,把 MOFs 感知数据即时转

变成可以操作的信息,这是推进其实现实用化的关键途径。

4 总结与展望

金属有机框架材料在电子应变皮肤方面的研究已经取得了很大的进步,它特有的结构可调性、较高的比表面积以及较好的柔性,给研制出高性能的应变传感器带来了新的想法。经过合理的选取金属中心和有机配体,研究人员可以精确控制材料的孔道结构以及电学性质,从而使得材料在受到微小应变的时候,就可以发出可以被检测到的电信号反应。复合材料的开发解决了 MOFs 本征脆性以及导电性不足的缺点,通过将 MOFs 和弹性聚合物或者导电纳米材料相结合,实现了灵敏度、拉伸范围和循环稳定性的共同提高。在健康监测、人机交互等应用场合下,MOFs 基电子皮肤对于生理信号以及外界刺激有着较高的感知精度,证明了它的应用前景。虽然成绩斐然,但是这一领域仍然存在一些问题。MOFs 材料在长时间机械循环下结构稳定性不足,反复拉伸容易造成晶格坍塌或者界面剥离。其次大面积均匀薄膜的可控制备技术还不成熟,不能满足电子皮肤规模化应用的要求。除此之外,现有的导电 MOFs 的电导率仍然远低于金属或者碳材料,不能用于高速信号的传输。器件的环境适应性也成了一个问题,汗液、温度变化等实际因素都会影响传感性能的可靠性。

未来的研究应从以下几个方面展开。材料方面要开发新型高稳定性导电 MOFs,通过加入柔性链段或者动态键的设计来提高材料的本征韧性。制备工艺上应该探索低温合成、喷墨打印等技术,实现 MOFs 薄膜在柔性基底上高效、均匀的沉积。界面优化是提高器件耐久性的关键,可以利用分子层沉积或者仿生粘合的方式来加强 MOFs 和聚合物基体之间的结合力。从功能集成的角度来看,由于 MOFs 的多孔结构可以承载离子液体、荧光探针等分子,所以有望开发出能够同时感知压力、温度、化学物质的多模态电子皮肤。MOFs 电子皮肤与人工智能算法相结合,可以实现信号的本地处理以及自适应校准,从而减少对后端系统的依赖。随着对可降解 MOFs 材料的研究,电子皮肤可以在医疗检测之后自然分解,减少环境负担。这些技术的发展会促使 MOFs 基电子皮肤由实验室原型迈向实际应用,给柔性电子领域带来不断的革新力量。

参考文献:

- [1] 刘金宝. m-DABDT 金属有机骨架电子性质和应变调控效应的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2025, (2): 124-134.
- [2] Xueying Fan. Research progress of MOF electrochromic materials[J]. Resources Chemicals and Materials, 2024, (3): 230-245.
- [3] Hui Yang. Metal-Organic Frameworks Meet MXene: New Opportunities for Electrochemical Application[J]. Energy Material Advances, 2023, (1): 232-261.
- [4] 崔超慧. 三亚吡嗪材料能源应用研究进展[J]. 有机化学, 2021, (11): 4167-4179.
- [5] Huili Zhao. Recent advances in conductive MOF-based electrochemical sensors[J]. 《Chinese Chemical Letters》, 2025, (8): 130-156.
- [6] 金凡. 基于微结构的柔性压力传感器设计、制备及性能[J]. 复合材料学报 2021, (10): 3133-31
- [7] 许君. 基于人体呼吸力学的柔性可穿戴呼吸监测技术研究进展[J]. 纺织学报, 2025, (1): 217-22
- [8] 王正. 电子皮肤在中医临床诊疗中的应用及发展分析[J]. 电子与信息学报, 2025, (8): 2486

Review of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in Electronic Strain

Skin

WU Shan¹, XIONG Lei^{1*}, LIANG Le¹, WANG Yuehua², YOU Wenyan¹

(¹ Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; ² Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: With the continuous development of flexible electronic technology, electronic strain skin, as an important component that mimics human skin's ability to perceive external strains, has attracted increasing attention. Metal-organic framework (MOF) materials are particularly distinctive for electronic strain skin due to their tunable porous structure, high specific surface area, excellent flexibility, and chemical stability. This paper summarizes the latest applications of MOF materials in flexible strain sensors, focusing on their roles in enhancing sensor sensitivity, response speed, and cyclic stability. By rationally designing the structure and composition of MOFs to improve the signal conversion performance and mechanical durability of electronic skin, they can play a significant role in various fields such as health monitoring, human-computer interaction, and soft robotics. Although remarkable achievements have been made in current research, challenges still exist in aspects like large-scale material preparation, environmental adaptability, and long-term stability. Future research should continue to explore methods for improving the interface between MOFs and flexible substrates, and develop novel composite structures, thereby expanding the potential of their applications in multifunctional electronic skin.

Keywords: Metal-Organic frameworks (MOFs); Electronic strain skin; Flexible sensors; Wearable devices (Wearables); Smart materials.