

碳纳米管/超亲水纱线核/壳结构纤维的制备 及其在微量汗液检测的应用

摘 要

汗液传感技术由于具有无创、连续监测并且可以从分子水平提供健康信息的特性，在健康监测和预防领域具有广泛应用前景。汗液中， Na^+ 、 K^+ 浓度和 pH 都是评判健康的重要指标。然而，目前的传感技术往往需要大量的汗液传输才能维持信号的稳定输出，因此其应用范围和场景受到了很大的限制。本作品针对这一问题开发了一种由超亲水棉纤维外壳和碳纳米管(CNT)纤维内芯制得的核壳纤维，能够对汗液进行高达 90% 的有效捕获，并传输至内芯的传感部分，从而实现微量汗液的电化学传感。基于该核壳结构纤维的微量汗液传感系统。可以集成在运动 T 恤上，对用户在高强度运动跑步以及温和运动如行走状态下的汗液信息（ Na^+ 、 K^+ 浓度和 pH）进行实时监测。

关键词： 电化学，汗液传感，微量汗液，核壳结构

目 录

1. 引言	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究意义.....	2
1.3 设计原理.....	2
2. 实验部分	3
2.1 CNT 基钠钾离子传感纤维的制备.....	3
2.2 CNT 基 pH 传感纤维的制备.....	4
2.3 CNT/Ag/AgCl 参比纤维电极的制备.....	4
2.4 碳纳米管/超亲水纱线核壳结构传感纤维的制备	4
2.5 材料表征.....	4
2.6 电化学传感测试.....	5
2.7 人体汗液的监测.....	5
3. 结果与讨论	5
3.1 超亲水纱线的汗液捕获能力.....	5
3.2 传感纤维的电化学性能.....	7
3.3 电化学汗液传感系统的集成与输出.....	8
4. 总结与展望	10
参考文献	11

1. 引言

1.1 研究背景

由于可穿戴技术^[1]具有便捷性和长时间连续工作的特性，因此在临床诊断和健康检测方面受到了广泛的关注^[2-4]。目前商用的可穿戴传感器主要是检测用户的运动情况以及物理信号如心率、脉搏等，对于电化学传感器的深入研究，极大地推进了健康检测向分子水平发展^{[5][6]}。这类传感器可以分析生物体液中的物质，可以帮助从分子水平实时了解人体的健康状态^[7]。目前已经有电化学传感器对人体的体液如组织液和血液中的成分进行连续监测，来反映人体健康状况^[8]。但这些体液由于在人体内部，需要植入式的设备进行探测，无法实现无创式的长时间检测^[9]。

而汗液作为一种重要指标，可以在体外按需提取，在实现无创电化学长时间传感监测方面很有前景^[10]。汗液中含有丰富的化学信息如电解质离子、生物分子以及代谢物等物质，可以提供人体丰富的生化信息。通过检测这些生物指标的数值，可以反映人体的健康状态，这对于医疗护理和疾病预防是很重要的^[11]。其中，汗液中的钠、钾离子浓度和 pH 值是重要的生理指标，不在正常范围时，则意味着会存在健康方面的问题^[12]。例如，汗液中的 pH 值反映脱水等身体状况，钠离子主要维持体内水分和电解质的平衡，而钾离子主要是维持心肌、神经和肌肉功能正常的重要电解质。

目前已经有许多可穿戴汗液传感器相关的研究^[13]，通过将其集成在柔性基底如织物上来保证穿戴过程中的透气性和舒适性^[14-15]。He 等人设计了一种基于真丝织物的可穿戴电子贴片，可以直接贴在人体皮肤上进行原位汗液分析^[16]。此外，也有研究将传感的纱线直接编织到织物中不影响织物本身的舒适性进行汗液的实时监测^[17-18]。然而，目前的研究为了让器件稳定运行，通常需要捕获大量的汗液，从而润湿传感区域，保证电极与汗液之间稳定的接触^[19]。由于织物与传感区域之间缺乏汗液的定向运输，大部分的汗液会被织物所吸收，仅有很小一部分的汗液能渗透到传感区域，导致汗液的捕获效率低^[20]，无法激活电化学生感反应，这大大限制了汗液传感器在日常生活中的场景范围。

1.2 研究意义

本作品通过内层 CNT 的传感纤维和外层超亲水纱线制成具有核壳结构的传感纤维，能够对汗液进行高达 90% 的有效捕获，从而实现了一种可检测微量汗液的电化学汗液传感器。当人体出汗时，汗液会快速被外层超亲水纱线捕获传递给内层的 CNT 传感纤维，完成对化学物质（ Na^+ 、 K^+ 浓度及 pH）的检测并转化为电信号输出。基于核壳结构传感纤维的电化学汗液传感系统(集成商业芯片与无线蓝牙)能够监测用户在不同运动状态下，例如日常运动跑步或温和运动慢走时的汗液信息，并且可以实现稳定的信号输出。由于能对微量汗液进行有效捕获，可以在大多数日常生活场景中对用户健康状态进行实时监测，拓宽了电化学汗液传感器的应用场景。例如，老年人这种日常运动比较温和的人群也可以使用该电化学传感系统进行健康监测与疾病预防。

1.3 设计原理

如图 1 所示，当人体产生汗液时，首先被织物上的超亲水纱线捕获，汗液传递到内层的 CNT 传感区域时即会发生电化学传感过程。基于 CNT 纤维的传感纤维通过在 CNT 纤维电极上沉积不同功能材料来完成不同离子的检测。像 Na^+ 和 K^+ 这种离子传感纤维可以通过电沉积聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT: PSS) 作为离子-电子传导层，让传感纤维对离子响应并产生电信号；然后选用离子选择性膜进行相应离子的选择性传输。当传感纤维表面离子浓度发生改变时，其表面的电位也相应发生改变，从而实现对离子浓度的电化学传感。而对于 pH 传感纤维，选用聚苯胺 (PANI) 作为传感纤维的传导层。当传感纤维附近的 pH 发生改变时，其表面质子化程度不同，显示出很大的电位变化，从而对 pH 实现电化学传感过程。

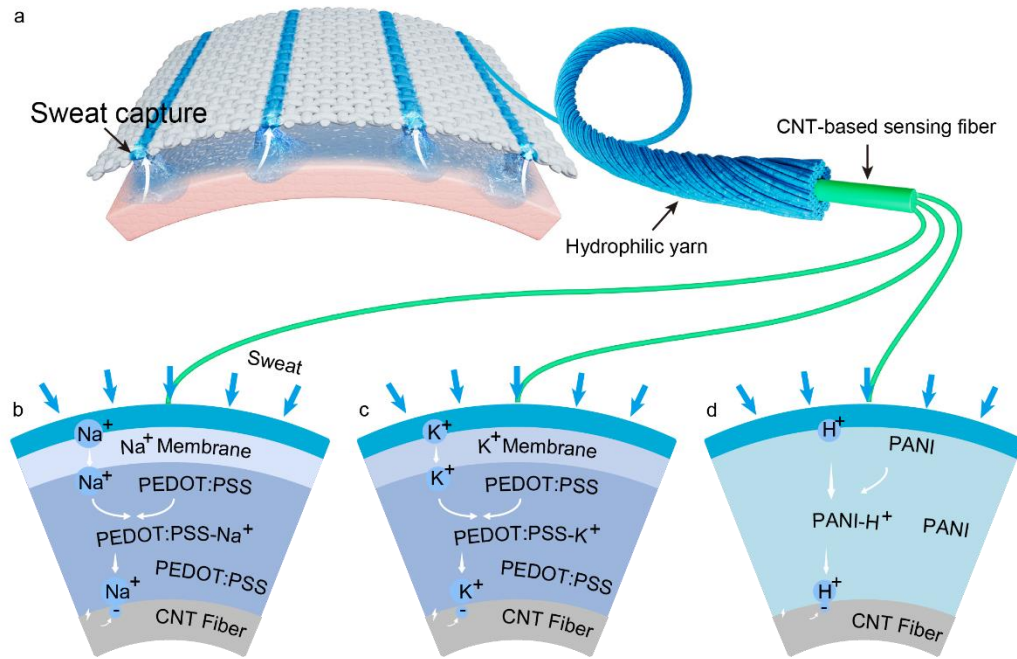


图 1 a. 基于核壳结构传感纤维的电化学汗液传感系统 b. Na^+ 、c. K^+ 和 d. pH 传感纤维的传感原理示意图。

2. 实验部分

2.1 CNT 基钠钾离子传感纤维的制备

Na^+ 选择性膜前体溶液的组成是四苯基硼钠 (NaTFPB , 0.55 mg)、高分子量聚氯乙烯 (PVC, 33 mg)、癸二酸二(2-乙基己基)酯 (DOS, 65.45 mg) 和钠离子载体 X (4-叔丁基杯[4]芳烃-四乙酸四乙酯, 1 mg), 溶解在 660 μL 四氢呋喃中搅拌 2 小时。同样, K^+ 选择性膜前体溶液是由四苯基硼酸钠 (NaTPB , 0.5 mg)、PVC (32.75 mg)、DOS (64.75 mg) 和缬氨霉素 (2 mg) 溶解在 350 μL 的环己酮中来制备。聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT: PSS) 被用作离子-电子传导层, 在含有 0.01 mol/L EDOT 和 0.1 mol/L NaPSS 的溶液中与 Ag/AgCl 参比电极通过进行恒电流电化学聚合沉积到电极上, 在 1.25 V 的电压下沉积 60 s。之后, 分别取 4 μL Na^+ 和 K^+ 的选择性膜前体溶液滴涂到它们相应的电极上来制备离子选择性膜。

2.2 CNT 基 pH 传感纤维的制备

在 0.1 mol/L 苯胺/0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中通过循环伏安法将 PANI 电沉积到 CNT 纤维上。从 -0.2 V 到 1 V 进行 25 次循环，循环速度为 100 mV s⁻¹，获得 pH 传感纤维。

2.3 CNT/Ag/AgCl 参比纤维电极的制备

首先通过将聚乙烯醇缩丁醛 (PVB, 79.1 mg)、NaCl (50 mg)、F127 (2 mg) 和 CNT (0.2 mg) 溶解在 1 ml 甲醇中来制备 butvar B-98/PVB 溶液。然后，在 5×10⁻³ mol/L AgNO₃ 和 1 mol/L KNO₃ 混合溶液中通过循环伏安法在 CNT 纤维上涂覆一层 Ag。以 100 mV s⁻¹ 的速度从 -0.9 V 至 0.9 V 循环 14 圈。对于氯化反应，将电极浸入 0.1 mol/L KCl 和 0.01 mol/L HCl 的水溶液中进行循环伏安过程。以 50 mV s⁻¹ 的速度从 -0.15 V 至 1.05 V 进行 4 次循环。最后，将 4 μL 的 PVB 溶液滴涂到 CNT 纤维上制成 CNT/Ag/AgCl 参比纤维电极。

2.4 碳纳米管/超亲水纱线核/壳结构传感纤维的制备

核壳型传感纤维是通过将两根纱线包裹在基于 CNT 的传感纤维上制备而成的。首先，基于 CNT 的传感纤维和两根纱线平行排列。然后，纤维束的一端由旋转的电机轴固定，另一端由胶带固定。电机以 100 rad min⁻¹ 的速度运转进行加捻，将纤维束缠绕在一起。超亲水纱线是实现微量汗液检测的关键，本作品采用氧等离子体方法来进行纱线的超亲水处理，在纤维表面连接亲水基团从而增加亲水性。具体方法为将传感纤维放入等离子体清洗机，在氧气氛围中以 200 W 的功率进行超亲水处理 120 秒。

2.5 材料表征

传感纤维的微观形貌和结构使用扫描电子显微镜 (SEM, MIRA3, TESCAN) 进行表征。传感纤维的亲疏水角由表面张力接触角探测器 (GBX Digidrop) 测量得到。传感纤维对模拟汗液捕获的光学照片是由手机进行记录，为了可视化表征这一过程，采用甲基蓝染料便于观察。所有的电化学测试以及功能性物质的沉积都是通过 CHI666e 电化学工作站进行。

2.6 电化学传感测试

分别用含有梯度浓度的 Na^+ 和 K^+ 以及不同 pH 的分析物溶液测试传感纤维的电化学传感性能。为了改变分析物溶液的浓度，在搅拌时将高浓度的分析物溶液快速加入低浓度的分析物溶液中。使用实时开路电位测量进行测试，并校准所有传感纤维获得的电流和电势值，以扣除空白溶液中测量的基线值。

2.7 人体汗液的监测

传感纤维被缝在一件运动 T 恤上，并连接到集成芯片上，形成智能运动 T 恤。芯片的连接引脚 1 被分成三组。每组与各自的传感纤维和 Ag/AgCl 参比纱线交替排列。芯片的连接引脚 2 是测试电源接口。获取的数据通过蓝牙无线传输到用户手机设备上，从而进一步对汗液成分进行分析。志愿者在不同的状态下穿着智能运动衣服进行走路和跑步。传感数据通过汗液分析应用程序直接记录在智能手机上。该应用的操作步骤如下：(1) 通过蓝牙在汗液分析应用程序和运动智能 T 恤设备之间建立连接。(2) 设备实时收集的数据被传输到移动设备进行处理和显示。(3) 应用程序会显示这些值对应时间的实时图，并且可以存储和导出数据。

3. 结果与讨论

3.1 超亲水纱线的汗液捕获能力

纱线的亲疏水性对于汗液的捕获是很重要的，尤其是在相对微量的出汗情况下，需要快速从皮肤表面捕获汗液，并传输至内部的电化学传感部分，避免汗液的有效扩散。本工作中采用氧等离子体的方法来进行纱线的超亲水处理，在纤维表面连接亲水基团从而增加亲水性。通过扫描电镜图可以看到初始纱线（图 2a）纤维表面比较平滑，而在经过超亲水处理后（图 2b）纤维表面变得粗糙。

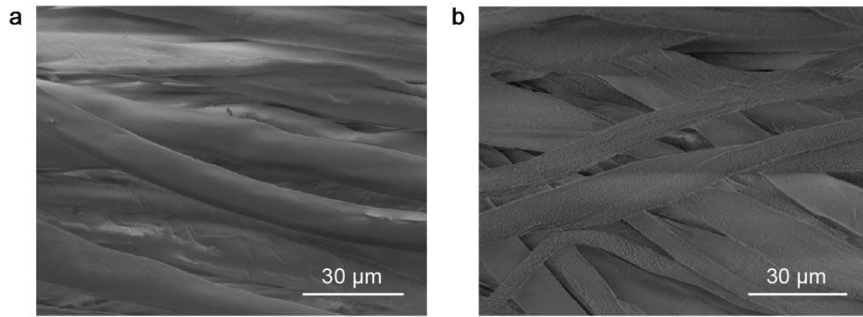


图 2 a. 初始纱线和 b. 超亲水处理后纱线的扫描电镜图像。

如图 3, 通过接触角可以看到超亲水处理的明显效果, 初始纱线是呈疏水的, 接触角为 138.7° 。而经过超亲水处理后, 纱线能够在 0.2 s 短时间内将液滴完全吸收。

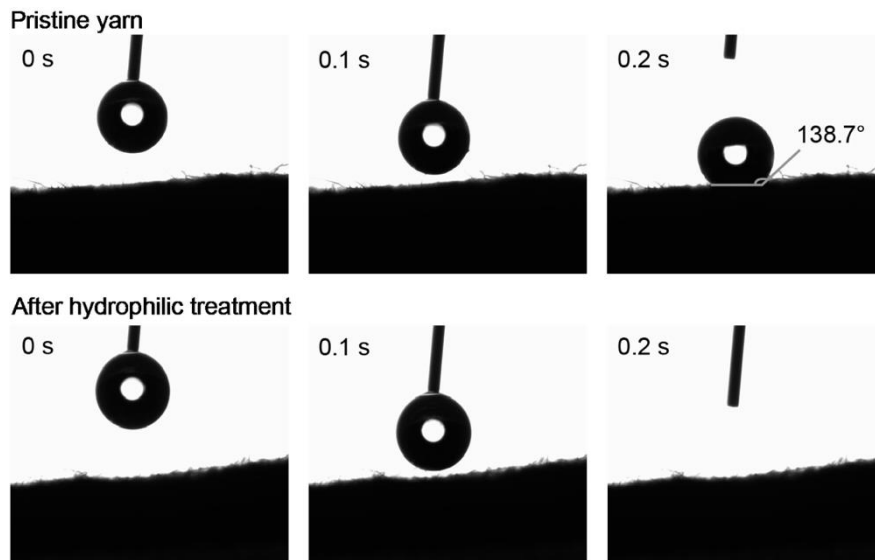


图 3 初始纱线（上排）和超亲水处理后纱线（下排）的接触角。

将超亲水传感纤维缝在由 PDMS 溶液疏水改性后的棉织物基底上来观察纱线的汗液捕获情况。为了可视化地表征这一过程, 在模拟汗液中添加了甲基蓝染料。由图 4a 可知, 由于未做处理的纱线呈疏水, 因此大部分模拟汗液从纱线上滚落, 未能有效进行汗液捕获。而经过超亲水处理后的纱线（图 4b）由于与疏水基底之间存在明显的亲疏水性差异, 汗液几乎完全被收集在传感纤维中, 实现了有效的汗液捕获。

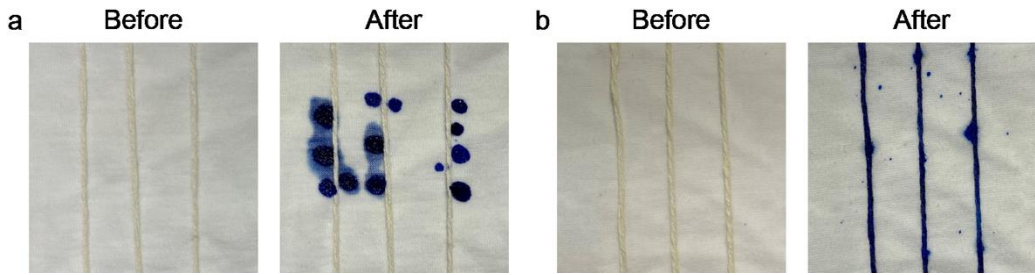


图 4 a. 初始纱线和 b. 超亲水处理后纱线捕获模拟汗液前后的照片。

为了更定量的表征汗液捕获情况，本工作进行了汗液捕获效率的测试（图 5）。通过向打孔膜下方注入一定速率的模拟汗液来模拟人体皮肤出汗的过程，分别将超亲水处理前后的纱线放置其上测试汗液捕获的情况。可以看到经过超亲水处理的纱线在不同出汗速率下都实现了高达 90%左右的汗液捕获效率。而相反，未处理的纱线由于较为疏水无法收集汗液，汗液捕获效率极低仅在 10^{-3} 量级。

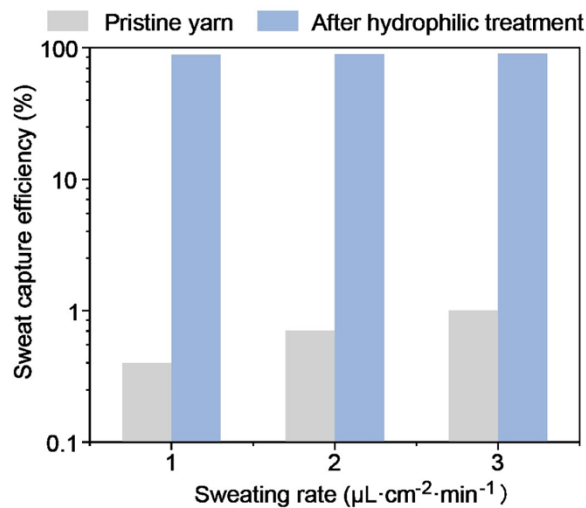


图 5 初始纱线和超亲水处理后纱线在不同出汗速率下的汗液捕获效率

3.2 传感纤维的电化学性能

为了表征传感纤维的电化学传感能力，用梯度浓度的溶液测试传感纤维对于 Na^+ 、 K^+ 浓度和 pH 的响应性。离子传感纤维如 Na^+ 和 K^+ 的传感机理是基于离子选择性膜和 PEDOT: PSS 层。当纱线周围选择性传输的离子浓度发生改变时，其表面电位也发生改变，从而实现离子浓度的检测。根据 Nernst 方程，当电极和溶液中的离子浓度达到平衡时，电位的变化与离子浓度的对数成正比。图 6a 和 6b 分别展示了纤维电极在浓度为 $20\text{-}160\times 10^{-3}$ mol/L 的 Na^+ 溶液和 $2\text{-}16\times 10^{-3}$

mol/L 的 K^+ 溶液中的开路电位。将其离子浓度取对数进行校准，图 6d 和 6e 可以看到纤维电极对于 Na^+ 和 K^+ 浓度具有很好的传感性能，灵敏度分别为 $39.53 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $31.53 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。而对于 pH 传感纤维，聚苯胺可以在具有不同 pH 值的溶液中改变其表面的质子化程度，从而表现出较大的电位变化。如图 6c 和 6f 所示，pH 感应纱线在 pH 值为 4-7 的范围内具有很好的线性相关性，其灵敏度为 $60.75 \text{ mV}\cdot\text{pH}^{-1}$ 。

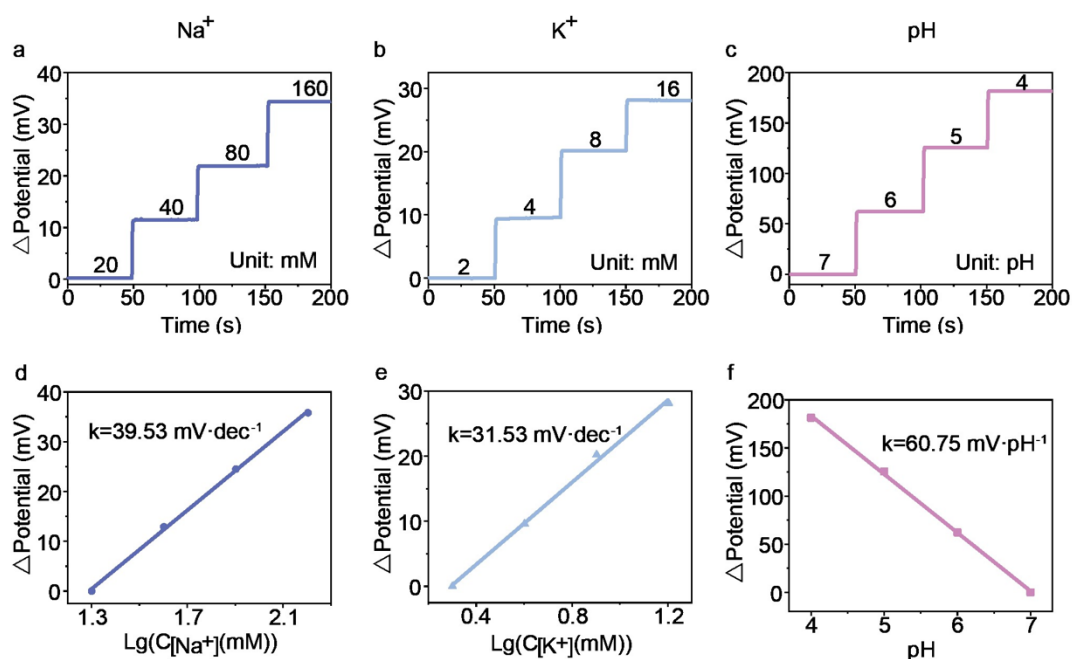


图 6 传感纤维对分析物溶液中 a. Na^+ 浓度、b. K^+ 浓度和 c. pH 的开路电位响应和 d. Na^+ 浓度、e. K^+ 浓度和 f. pH 校准曲线。

3.3 微量汗液传感系统的集成与输出

传感纤维具有很好的灵活性，可以加工集成到各种纺织物中。如图 7，我们将其与参比纤维电极（CNT/Ag/AgCl）和芯片以及无线蓝牙，进一步集成制在 T 恤上，制成可实时监控汗液 Na^+ 、 K^+ 浓度以及 pH 的电化学汗液传感系统。电化学汗液传感系统主要包括汗液传感纤维、用于数据处理的集成芯片以及实时显示检测情况的应用程序。

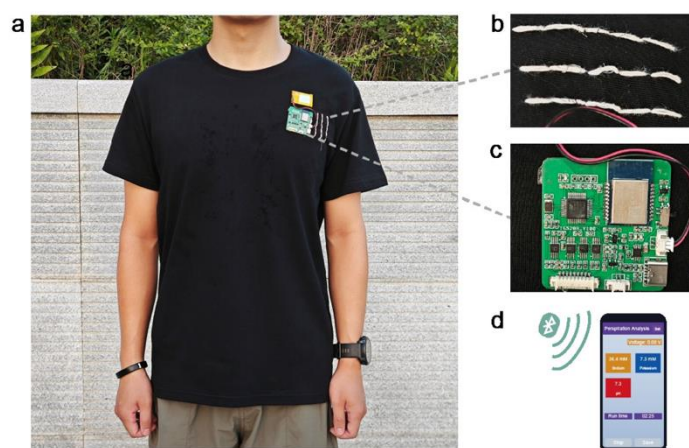


图 7 基于核壳传感纤维的电化学汗液传感系统。a. 检测汗液的智能运动 T 恤 b. 电化学传感纤维 c. 用于信号处理和传输的集成芯片。 d. 用于信号接收的手机（连接蓝牙）。

当人体出汗时，汗液被超亲水传感纤维快速捕获，并传输至内芯的传感部分，根据离子浓度以及 pH 的情况产生开路电压。集成芯片处理获得的开路电压传感数据，并通过蓝牙无线传输到用户手机上。用户手机通过应用程序实时监测 Na^+ 、 K^+ 浓度以及 pH 的情况，并可以对数据进行存储和导出。

为了展示实际应用情况，一名志愿者身穿智能运动 T 恤进行运动出汗，当汗液产生并润湿纱线传感区域时，可以获得 Na^+ 、 K^+ 浓度以及 pH 值的信息。在日常运动如跑步大量汗液状态下（图 8a），电化学汗液传感系统能够实现对汗液的有效捕获，实现化学信号的有效检测。此外，在步行状态下出微量汗液时（图 8b），电化学汗液传感系统也可以实现对汗液的有效捕获，实现化学信号的稳定输出。而未做超亲水处理的纱线由于无法实现对汗液的有效捕获，在跑步和步行状态下都不能检测到相关信号。可以看到在跑步状态下的 Na^+ 、 K^+ 浓度比走路状态下的浓度略低，这是因为在跑步过程中汗液量流失大，为了维持人体细胞内本身的渗透压平衡以及离子浓度，流失的汗液中的 Na^+ 、 K^+ 离子浓度会更低。

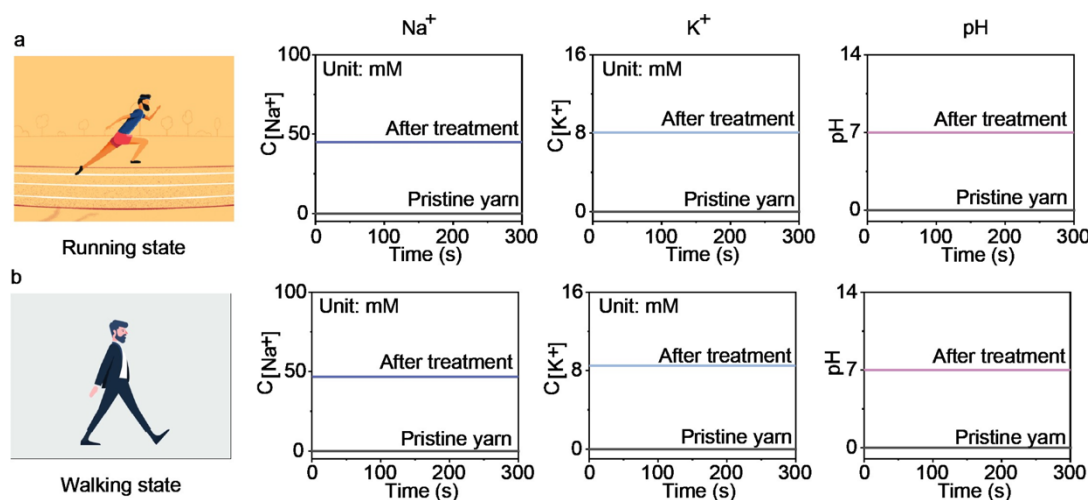


图 8 a.走路状态和 b.跑步状态下汗液中 Na^+ 浓度、 K^+ 浓度和 pH 的实时监测。

4. 总结与展望

本作品报道了一种基于碳纳米管/超亲水纱线核/壳结构传感纤维的微量汗液传感器，可以实现微量汗液的快速捕获，并且汗液捕获能力高达 90% 左右，适用于检测微量汗液的场景。传感纤维具有很好的电化学传感性能，可以对汗液中的 Na^+ 、 K^+ 浓度和 pH 进行监测。将其进一步集成在运动 T 恤上进行人体汗液实际检测时，无论在温和运动状态走路时还是日常运动状态跑步时都能够对汗液情况进行实时监测，并且有稳定的信号输出，保障了在大多数应用场景下即微量汗液时的数据连续采集性，实用性强。这一研究也适用于老年人这一日常运动比较温和，出汗量较少的群体的健康检测，提供实时的健康监测与预防。该微量汗液传感器质量轻，易于弯曲，可以集成在商用服装中进行日常连续健康监测，同时不影响服装其本身的透气透湿性。此外，此工艺成本较低，操作简单易于进行大规模生产，具有商业化大规模生产的应用前景。

参考文献

- [1] Wang L, Zhang Y, Bruce P G. Batteries for wearables. *National Science Review*, 2022, 10(1): nwac062.
- [2] Yu Y, Nyein Y, Gao W, et al. Flexible Electrochemical Bioelectronics: The Rise of In Situ Bioanalysis. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1902083.
- [3] Li S, Wang H, Ma W, et al. Monitoring blood pressure and cardiac function without positioning via a deep learning–assisted strain sensor array. *Science Advances*, 2023, 9: eadh0615.
- [4] Jian M, Xia K, Wang Q, et al. Flexible and Highly Sensitive Pressure Sensors Based on Bionic Hierarchical Structures. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27: 1606066.
- [5] Xu K, Fujita Y, Lu Y, et al. A Wearable Body Condition Sensor System with Wireless Feedback Alarm Functions. *Advanced Materials*, 2021, 33(18): 2008701.
- [6] Yu Q, Wu J, Li L, et al. Fabrication and Applications of Wearable Electrochemical Sensing Devices. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(9): 1286-1300.
- [7] Wu J, Liu H, Chen W, et al. Device integration of electrochemical biosensors. *Nature Reviews Bioengineering*, 2023, 1: 346-360.
- [8] Sempionatto J, Lin M, Yin L, et al. An epidermal patch for the simultaneous monitoring of haemodynamic and metabolic biomarkers. *Nature biomedical engineering*, 2021, 5: 737-748.
- [9] Wang L, Xie S, Wang Z, et al. Functionalized helical fibre bundles of carbon nanotubes as electrochemical sensors for long-term in vivo monitoring of multiple disease biomarkers. *Nature biomedical engineering*, 2020, 4: 159-171.
- [10] Bariya M, Nyein Y, Javey A. Wearable sweat sensors. *Nature electronics*, 2018, 1: 160-171.
- [11] Ray T, Ivanovic M, Curtls P, et al. Soft, skin-interfaced sweat stickers for cystic fibrosis diagnosis and management. *Science translational medicine*, 2021, 13: eabd8109.

- [12] Bariya M, Li L, Ghattamaneni R, et al. Glove-based sensors for multimodal monitoring of natural sweat. *Science Advances*, 2020, 6:eabb8308.
- [13] Kim S, Park S, Choi J, et al. An epifluidic electronic patch with spiking sweat clearance for event-driven perspiration monitoring. *Nature communications*, 2022, 13: 6705.
- [14] Possanzini L, Decataldo F, Mariani F, et al. Textile sensors platform for the selective and simultaneous detection of chloride ion and pH in sweat. *Scientific Reports*, 2020, 10: 17180.
- [15] Wang Y, Li X, Gao E L, et al. Carbonized Silk Fabric for Ultra-stretchable, Highly Sensitive and Wearable Strain Sensors. *Advanced Materials*, 2016, 28: 6640-6648.
- [16] He W, Wang C, Wang H, et al. Integrated textile sensor patch for real-time and multiplex sweat analysis. *Science Advances*, 2019, 5: eaax0649.
- [17] Wang L, Wang L, Zhang Y, et al. Weaving Sensing Fibers into Electrochemical Fabric for Real-Time Health Monitoring. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1804456.
- [18] Wang L, Lu J, Li Q, et al. A Core-Sheath Sensing Yarn-Based Electrochemical Fabric System for Powerful Sweat Capture and Stable Sensing. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2200922.
- [19] Parrilla M, Canovas R, Jeerapan I, et al. A Textile-Based Stretchable Multi-ion Potentiometric Sensor. *Advanced Healthcare Materials*, 2016, 5(9): 996-1001.
- [20] Li S, Ma Z, Cao Z, et al. Advanced Wearable Microfluidic Sensors for Healthcare Monitoring. *Small*, 2019, 16(9): 1903822.