文章编号： 1008-9357(2026)01-0001-13 DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250612001

丝素蛋白基功能及智能化材料研究进展

张康军， 牛欠欠， 顾宇晨， 范苏娜， 姚 响， 张耀鹏
（东华大学材料科学与工程学院, 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620）

摘 要： 随着能源、材料、资源等领域问题的日益严峻以及健康需求的不断提升，开发兼具功能性、生物安全性和可再生性的新型材料已成为当务之急。来源于天然蚕丝的丝素蛋白具有可加工性、优异的力学性能、良好的生物相容性和可调控的降解速率，在生物医学、智能可穿戴、柔性传感等领域展现出巨大的潜力。本文总结了丝素蛋白基功能及智能化材料的最新进展，结合本课题组的研究工作，重点阐述了丝素蛋白纤维、薄膜、三维材料、生物医用支架、自供电器件以及忆阻器的研究进展，有望为丝素蛋白材料的高性能化、多功能化和智能化设计与制备提供指导。

关键词： 丝素蛋白； 多级结构； 可加工性； 功能材料； 智能材料
中图分类号： TB324 **文献标志码：** A

Research Progress of Silk Fibroin-Based Functional and Intelligent Materials

ZHANG Kangjun, NIU Qianqian, GU Yuchen, FAN Suna, YAO Xiang, ZHANG Yaopeng
（State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China）

Abstract: With the intensifying challenges in energy, materials and natural resources, coupled with rising health demands, there is a growing need for new materials that combine high performance, biosafety and renewability. Silk fibroin, derived from natural silk, is readily processable, exhibits excellent mechanical properties and good biocompatibility, and offers controllable degradability. It shows great potential in biomedicine, smart wearables and flexible sensing. This review summarizes recent advances in the functionalization and creation of intelligent silk fibroin-based materials. Drawing on our group's works, it highlights progress in silk fibroin-based fibers, films, 3D constructs, biomedical scaffolds, self-powered devices and memristors. This review aims to guide the design and fabrication of high-performance, multifunctional and intelligent silk-fibroin materials.

Key words: silk fibroin; hierarchical structure; processability; functional material; intelligent material

随着全球人口数量的持续增长和经济的快速发展，对能源、材料和各种资源的需求不断攀升。化石资源作为一次性能源不仅存在用尽的风险，且其利用过程中产生的排放物也对环境造成危害，因此开发可持续、安全、环保的聚合物替代品已刻不容缓[1]。

收稿日期： 2025-06-12
基金项目： 国家自然科学基金 (52173031, 52403129); 上海市自然科学基金 (24ZR1402000); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2232025D-05); 东方英才计划领军项目 (No. 152)
作者简介： 张康军（2002—），男，河南焦作人，博士生，主要研究方向为丝素蛋白基功能与智能材料。E-mail: 17538223397@163.com
通信联系人： 牛欠欠，E-mail: nqq@dhu.edu.cn; 张耀鹏，E-mail: zyp@dhu.edu.cn
引用格式： 张康军, 牛欠欠, 顾宇晨, 范苏娜, 姚 响, 张耀鹏. 丝素蛋白基功能及智能化材料研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(1): 1-13.
Citation: ZHANG Kangjun, NIU Qianqian, GU Yuchen, FAN Suna, YAO Xiang, ZHANG Yaopeng. Research Progress of Silk Fibroin-Based Functional and Intelligent Materials [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(1): 1-13.

天然高分子材料凭借其来源广泛、成本低廉、优异的生物相容性、可降解和可再生等优势备受关注[2]。蚕丝是人类最早使用的天然高分子材料之一，其应用历史已超过 5000 年。1930 年，丝素蛋白因其良好的生物相容性被用作人体手术缝合线。与纤维素、壳聚糖和明胶等天然高分子相比，蚕丝来源的丝素蛋白降解速率可控，其降解产物为氨基酸，对人体无害，被广泛用于构建可穿戴及可植入生物电子器件[3-6]。丝素蛋白由 18 种氨基酸组成，其中甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸含量最高；其二级结构包括无规卷曲、α-螺旋、β-折叠及 β-转角。丝素蛋白中致密的 β-折叠结构有助于提高其机械强度，而无规卷曲/螺旋结构则使得丝素蛋白材料具有优异的柔韧性。丝素蛋白具有较强的可加工性，可通过自组装、交联、冻干、浇铸、干/湿法纺丝、静电纺丝、真空抽滤和 3D 打印等方法加工成一维纤维、二维薄膜和三维支架等材料[7-9]。丝素蛋白材料现已成功用于制备神经接口、自供能器件、忆阻器、组织工程支架和柔性传感器件等，在生物医学、光学、电学和能源等领域具有巨大应用潜力[10-13]。

本文主要介绍了丝素蛋白基功能及智能化材料的最新进展，结合本课题组的研究工作，系统梳理了丝素蛋白一维、二维及三维材料的构筑方法，及其在生物医用支架、自供电器件和忆阻器等方面的应用，最后总结了丝素蛋白材料面临的挑战与未来的发展方向。

1 不同维度丝素蛋白材料的构建

不同的目标应用场景对材料的形状具有不同要求，如生物光纤需要材料呈纤维状，伤口敷料通常呈膜状，骨缺损治疗等骨组织工程支架为三维块体。因此，丝素蛋白的可控加工对其在可穿戴/可植入领域的应用具有重要意义。

1.1 丝素蛋白纤维

丝素蛋白纤维可通过湿法纺丝、干法纺丝和微流控纺丝等方法制得。湿法纺丝技术需要借助凝固浴成型，丝素蛋白湿法纺丝的凝固浴有乙醇体系[14]、甲醇体系[15]、金属离子溶液[16] 和硫酸铵溶液[17] 等。Zaki 等[17] 采用一种不经脱胶而直接溶解蚕丝的方法，制备了含有未降解丝素和丝胶的溶液；再以丝素和丝胶混合液为纺丝液，结合超声处理，经过凝固浴（硫酸铵溶液）及后拉伸，最终得到断裂强度约为 600 MPa、断裂伸长率为 47% 的纤维。该纤维实现了结构仿生，具有类似天然蚕丝的纳米纤维结构。Wang 等[16] 通过调控脱胶方式并使用金属离子凝固浴制备了超强丝素蛋白纤维 (图 1(a))，该纤维的断裂强度达到 2.0 GPa，比蜘蛛牵引丝的平均强度高出 70%；平均杨氏模量为 43 GPa，显著高于已知的天然丝。超强丝素蛋白纤维优异的力学性能可能是由于该纤维的高结晶度、内部形成的较小纳米微晶和 Zn^{2+}的作用。由于湿法纺丝技术必须借助凝固浴成型，且其与天然纺丝过程具有较大差异，因此存在溶剂回收和仿生程度不足等问题。

干法纺丝技术是将纺丝液直接挤出并在空气中成型，与节能环保的天然纺丝工艺更接近。可掺杂钙离子[18]、纤维素纳米纤维[19]、氧化石墨烯[20] 和碳纳米管[21] 等用来提升丝素蛋白干法纺丝纤维的力学性能。Yang 等[18]利用钙离子增加再生丝素蛋白 (RSF) 之间的疏水和静电相互作用以诱导 RSF 的液液相分离，再结合干法纺丝技术制备了丝素蛋白纤维。与以往需要浓缩溶液或苛刻溶剂的人工纺丝方法不同，该工艺仅需使用浓度较低的 RSF 溶液和较小的剪切力即可成功制备丝素蛋白纤维。Cao 等[22] 受到动物纤维液晶纺丝启发，以向列相丝素蛋白微纤维溶液为纺丝液，基于干法纺丝技术 (图 1(b)) 制备了兼具高度拉伸性、韧性、弹性和抗疲劳性的丝素蛋白纤维。该纤维的断裂伸长率最高为 250%，电导率为 33.3 mS/m，且当拉伸应变为 100% 时，恢复率可达 87.2%。虽然干法纺丝与天然纺丝过程中，纺丝液均直接在空气中成型，但现有研究结果表明，经过调控脱胶方式和后处理的湿法纺丝所制备的纤维力学性能更高。

蚕及蜘蛛在纺丝过程中，纺丝液均需经过腺体剪切后在空气中成型，因此，研究者们设计了模仿蚕及蜘蛛腺体尺寸的微流控芯片，以进一步实现仿生纺丝。本课题组[23] 通过模仿蜘蛛大壶腹腺的形状制备了微流控芯片，并基于微流控芯片和湿法纺丝技术 (图 1(c)) 制备了纤维素纳米纤维 (CNF) 增强的丝素蛋白纤维。微流体通道由三段组成，包括原液储存段、伸长段和剪切段。以掺杂 CNF 悬浮液的 RSF 溶液为纺丝原液，以乙醇水溶液为凝固浴，再经过拉伸后处理得到 CNF 增强的 RSF 纤维。CNF 与 RSF 分子之间发生氢键作用，在晶粒尺寸较小的情况下仍能诱导纤维具有高结晶度和取向结构，从而获得高性能丝素蛋白纤维。当 CNF 添加量（质量分数）为 5% 时，RSF/CNF 纤维的断裂强度最高，为（785±33）MPa，超过天然蚕丝的断裂强度。

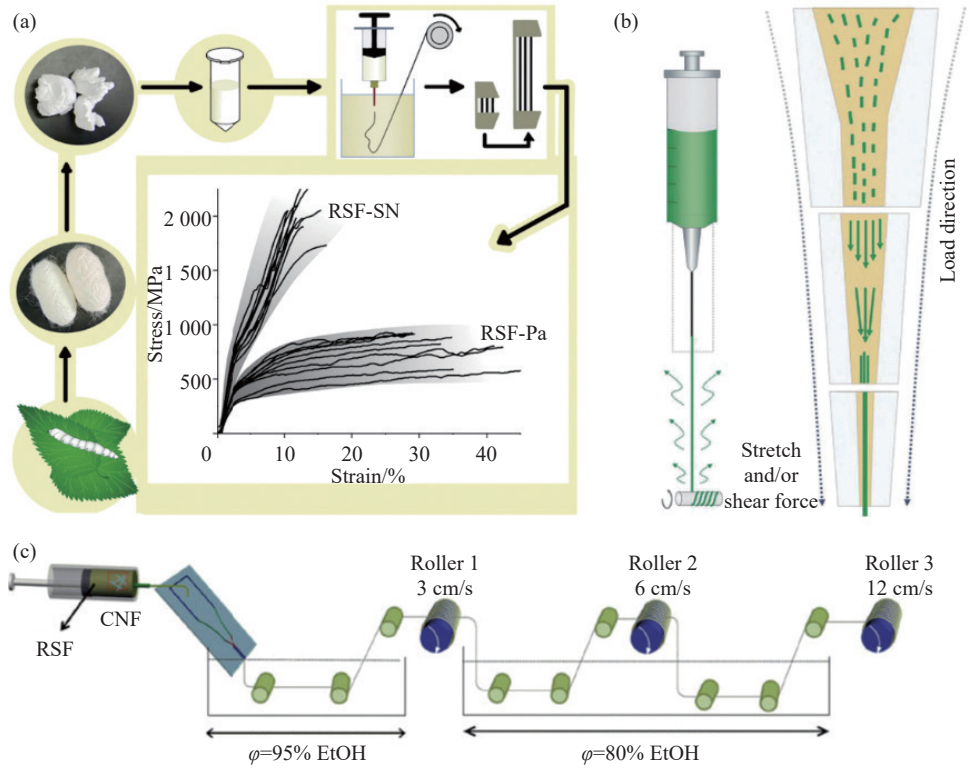


图 1　(a) 基于金属离子凝固浴纺制的超强丝素蛋白纤维[16]; (b) 仿生干法纺丝示意图[22]; (c) 微流体湿法纺丝示意图[23]

Fig. 1　(a) Super-strong silk fibroin fibers were spun in a metal ion coagulation bath[16]; (b) Schematic illustration of biomimetic dry-spinning strategy[22]; (c) Schematic illustration of wet-spinning process using microfluidic channel[23]

纺丝液组成、纺丝方法和纺丝条件的调控对丝素蛋白纤维的结构和性能都有重要影响。目前的仿生纺丝技术所制备的丝素蛋白纤维已超越了天然家蚕丝的力学性能, 但其多层次结构的仿生程度仍有待进一步提升, 其规模化生产技术需要进一步研究。

1.2　丝素蛋白二维薄膜

丝素蛋白二维薄膜材料可采用旋涂、刷涂、浇铸、真空抽滤和静电纺丝等方法[24-32] 进行制备。前 4 种方法制备的丝素蛋白薄膜较致密, 通常无孔或仅含有纳米级别的孔, 而静电纺丝法所制备的纤维毡具有明显孔结构, 且表面粗糙度较高。

旋涂法和刷涂法通常用于在基底上沉积纳米级厚度的丝素蛋白膜。本课题组[24] 将硝酸银掺杂到 RSF 溶液后旋涂在氧化铟锡(ITO)电极上, 经乙醇诱导发生构象转变后, 再蒸镀顶电极 Ag, 得到丝素蛋白基忆阻器, 丝素蛋白功能层厚度为 230 nm(图 2(a))。将掺杂银的 RSF 通过乙醇诱导处理后, 丝素蛋白内部形成微晶, 使得载流子传输具有固定通路, 在降低工作电压和工作电流的同时还提高了忆阻稳定性, 降低了忆阻器的功耗, 从而提高忆阻器的准确性和耐用性, 其非线性传输特性在生物电子学中应用前景广阔。本课题组[25] 为进一步提高忆阻器性能, 以丝素纳米纤维 (SNF) 作为构筑基元, 通过 3D 打印辅助刷涂法构筑了厚度仅 8 nm 的忆阻功能层, 使得丝素蛋白忆阻器在厚度、反应时间、功耗及图像记忆方面得以优化。刷涂法可使功能层的纳米纤维具有取向结构。

当制备微米级厚度的丝素蛋白膜时, 通常采用浇铸法和真空抽滤法, 这两种方法操作简单。浇铸法适用于分子级别 RSF 溶液的成型, 而真空抽滤法更适用于 SNF 的成膜。本课题组[26] 将甲酸/丝素蛋白溶液浇铸在沉积有聚 (3,4-乙烯二氧噻吩):聚 (苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)的硅片上, 溶剂挥发后丝素蛋白溶液固化成膜(图 2(b))。在制备过程中, 利用温度辅助丝素蛋白与 PEDOT:PSS 相互渗透、锁定, 形成相互交织界面, 使 PEDOT:PSS 膜可从硅片基底上轻松转移, 与丝素蛋白膜紧密结合。

采用旋涂法和浇铸法制膜时, 溶剂自由挥发, 无外力作用于丝素蛋白; 而采用真空抽滤法制膜时通常借助外力加快材料成型, 适用于实验室成膜。本课题组[28, 30] 将丝素纳米带(SNR)悬浮液倒入装有聚碳酸酯过滤膜的砂芯过滤装置中制备 SNR 膜 (图 2(c))。利用真空水泵抽滤, 促使水分从聚碳酸酯膜孔隙中去除, 且抽滤使得 SNR 堆叠致密。

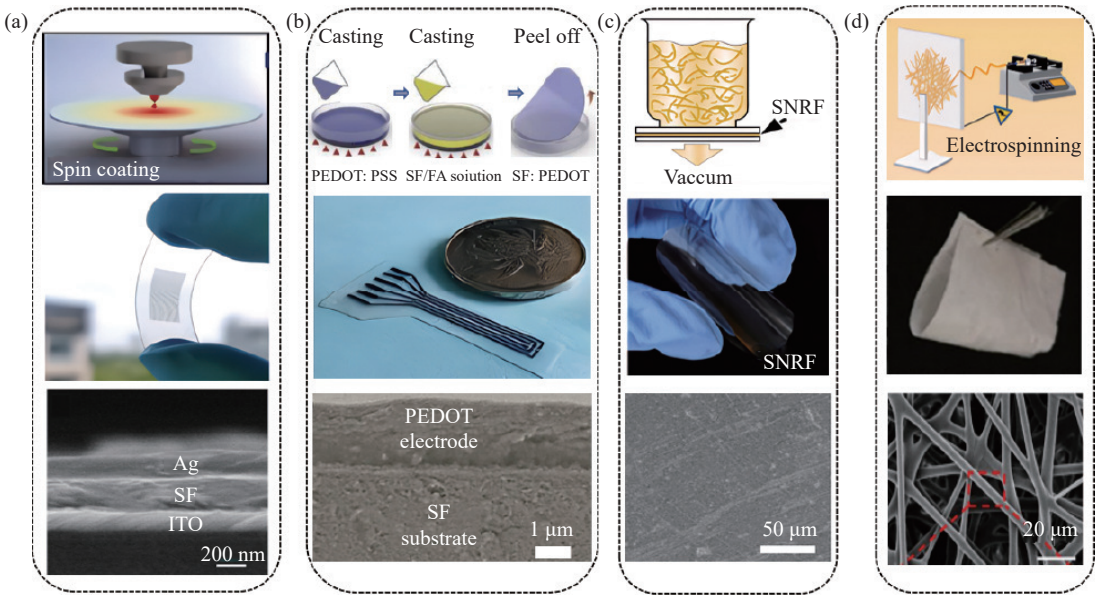


图 2 丝素蛋白二维薄膜的制备方法、数码照片及微观形貌: (a) 旋涂法[24, 27]、(b) 浇铸法[26]、(c) 真空抽滤法[28] 和 (d) 静电纺丝法[29]

Fig. 2 Preparation methods, digital photographs, and microstructure of two-dimensional silk fibroin films: (a) spin coating[24, 27], (b) casting[26], (c) vacuum filtration[28], and (d) electrospinning[29]

静电纺丝法所制备的丝素蛋白纤维毡具有较高的孔隙率, 有利于细胞在其表面黏附生长, 但纳米纤维支架的纤维排列、拓扑结构、孔隙特征、纤维直径以及亲水性等特征均显著影响细胞行为[31]。Liu 等[29, 32] 通过静电纺丝技术制得排列无序、表面光滑、疏松多孔的丝素蛋白静电纺纤维毡 (图 2(d)), 其孔隙率约为 72.0%, 纤维直径约为 0.87 μm, 水接触角约为 109.0°, 呈明显疏水性。

丝素蛋白二维薄膜的成型方法较为成熟, 且多种制备技术为丝素蛋白薄膜的应用提供了广泛的可能性。然而, 丝素蛋白薄膜在大规模生产和实际应用中的发展仍不太成熟, 未来需进一步优化制备工艺, 提高材料的综合性能。

1.3 丝素蛋白基三维材料

三维材料在生物组织工程修复中至关重要, 可用模具或 3D 打印等技术制备。本课题组[33] 使用模具法构建了一种具有独特多孔结构的 RSF 和细菌纤维素纳米纤维 (BCNR) 复合软骨支架 (图 3(a))。将 RSF 溶液和细菌纤维素溶液混合, 随后加入辣根过氧化氢酶和过氧化氢, 在 37 °C 交联成水凝胶, 冷冻干燥后, 获得丝素蛋白支架。模具法成型方便, 且对设备要求较低, 因此被广泛应用于组织工程和再生医学材料的制备。

与模具法相比, 3D 打印法可用于制备形状复杂的丝素蛋白块体, 具有更高的个性化定制优势。本课题组[34] 以 RSF 和丙烯酰胺 (AM) 为基料、以氧化细菌纤维素纳米纤维 (OBC) 为填充材料, 采用 3D 打印法制备了具有机械应变感应能力的三元复合支架 (图 3(b))。将 AM 粉末和 RSF 冻干粉溶解后与不同浓度的 OBC 悬浮液混合, 再加入光引发剂 Tris(2,2-联吡啶) 二氯化钌 (Ⅱ) 六水合物 (Ru)、催化剂过硫酸钠(SPS)和交联剂 *N*,*N*′-亚甲基双 (2-丙烯酰胺)(MBA) 得到生物墨水。将复合生物墨水装入打印注射器中, 使用白色光源辅助进行光交联 3D 打印, AM 和 RSF 发生聚合和交联反应, 最终得到 RSF/AM/OBC 三元复合 3D 打印支架。此外, 本课题组[35] 还使用一步光固化法 3D 打印制备了一种新型的具有可拉伸性、导电性和应变感应能力的三维复合水凝胶, 该水凝胶能够实现信号的双重响应, 为模具法和 3D 打印法所构筑的三维结构丝素蛋白支架在电子皮肤、组织工程、能源等领域的应用提供了可能。

2 丝素蛋白生物医用材料

2.1 丝素蛋白基软骨支架

丝素蛋白凭借其优异的力学性能、良好的生物可降解性和生物相容性, 已被用于制备生物医用支架。本

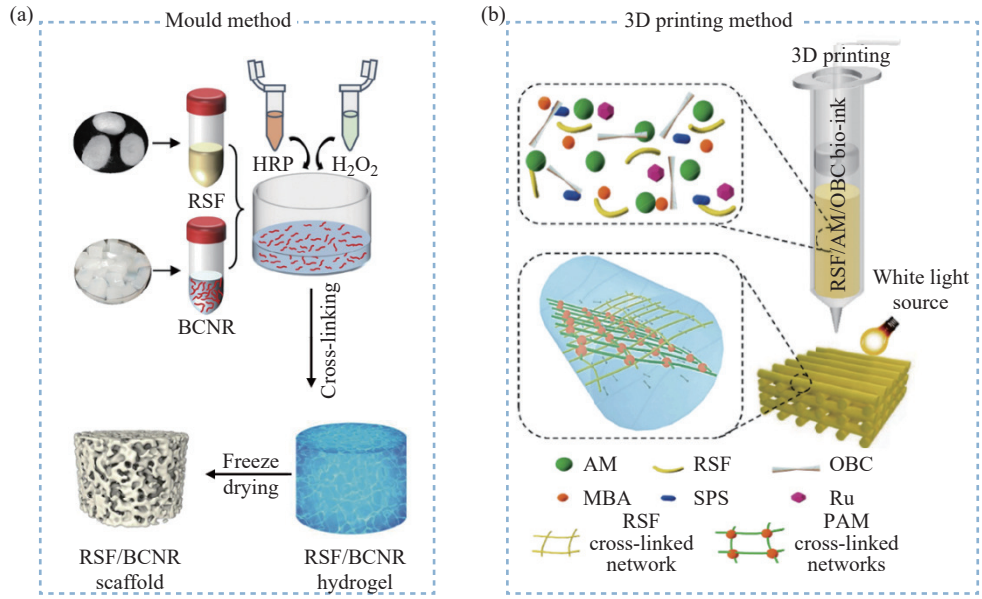


图 3　(a) 模具法和 (b)3D 打印法制备丝素蛋白复合支架[33, 34]

Fig. 3　(a) Mould method and (b) 3D printing method for the preparation of silk fibroin composite scaffolds[33, 34]

课题组[33]构建了一种具有独特多孔结构的 RSF/BCNR 软骨支架 (图 4(a))。在阶梯式动态静水压力作用下, 该支架具有明显促进软骨细胞生长和软骨特异性基质沉积的作用, 且相应微环境明显的软骨陷窝样结构和较厚的新生软骨组织表明软骨已有效再生。本课题组[34]还基于 3D 打印技术制备了具有良好应变传感能力 (图 4(b)) 和成骨活性 (图 4(c)) 的 RSF/OBC 支架。该支架的弹性模量、压缩模量和压缩强度分别为(537.8±74.8) kPa、(1.2±0.1) MPa 和(4.4±0.2) MPa, 该支架优异的力学性能能够与天然软骨组织相匹配。RSF/OBC 支架可以在大鼠皮下微环境中通过增强体内软骨特异性蛋白和基因的表达进行软骨再生修复, 还可用于监测动物运动, 该研究可为优化组织工程软骨的构建和骨科临床治疗提供有价值的指导。

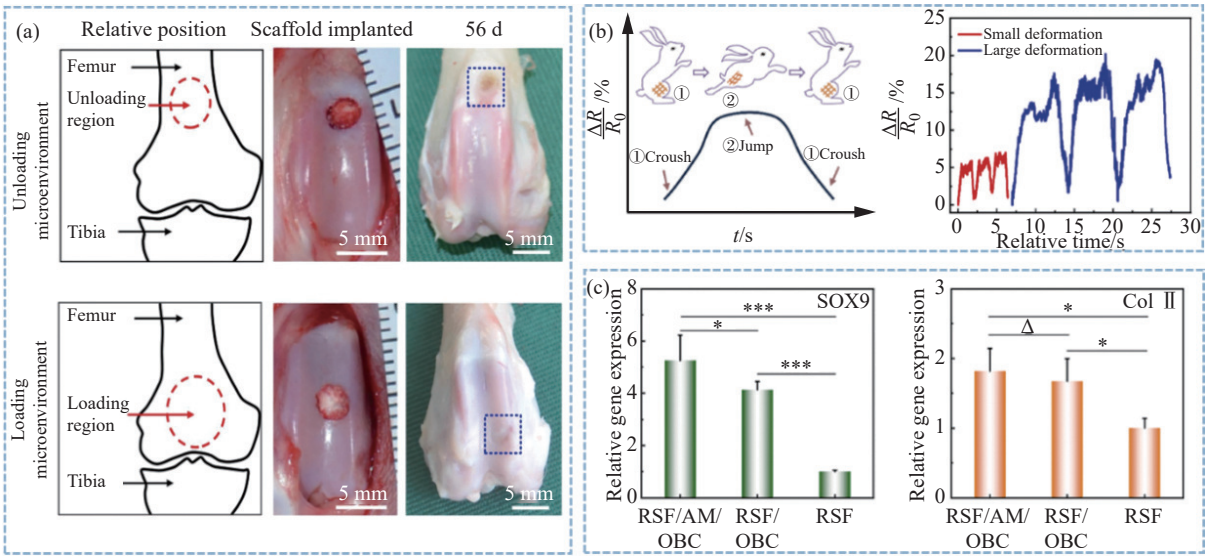


图 4　(a) 兔关节缺损模型造模及术后 56 d 的照片[33]; 支架的 (b) 体内传感和 (c) 成骨功能验证[34]

Fig. 4　(a) Rabbit model of the articular cartilage defects and morphology observation at 56 d after surgery[33]; (b) *In vivo* strain sensing ability and (c) chondrogenic activity of scaffold[34]

丝素蛋白支架材料在软骨组织工程中具有显著的应用潜力, 但支架的长期生物稳定性、体内降解速率和代谢产物仍需进一步考虑。

2.2　丝素蛋白导电膜及细胞原位观察

对于新一代生物电子材料, 兼具导电性和透光性对同时实现电学刺激和光学成像十分必要。本课题组[36]

以过硫酸铵作为氧化剂，通过十二烷基磺酸钠进行表面活化，构建了表面规整且稳定的羟甲基-3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT-OH) 涂层，该涂层在平衡透明度和导电性方面有待改善。为了进一步提升丝素蛋白导电膜的导电性并使其兼具透光性，Zhuang 等[37] 采用 $FeCl_3$ 和过硫酸铵组成复合氧化剂配方，制备了兼具良好导电性和透光率的丝素蛋白导电膜。该导电膜可通过电刺激改善细胞附着、增殖和分化环境，且其良好透光率能够支持实时观察膜表面细胞的生长情况。

为了开发更简便有效的丝素蛋白导电膜的制备方法，本课题组[38] 基于 PEDOT:PSS 提出了一步改性法制备兼具良好导电性、透明性和稳定性的丝素蛋白导电膜 (图 5(a))。将 PEDOT:PSS 嵌入并固定在 RSF 薄膜的浅表层，形成兼具导电性和透光性的丝素蛋白导电膜 (图 5(b))，在其表面进行 PC12 细胞电刺激培养后，直接进行原位观察细胞形态，发现电刺激后的细胞神经分化响应明显 (图 5(c, d))，表明该材料在组织工程和生物医用领域具有应用潜力。

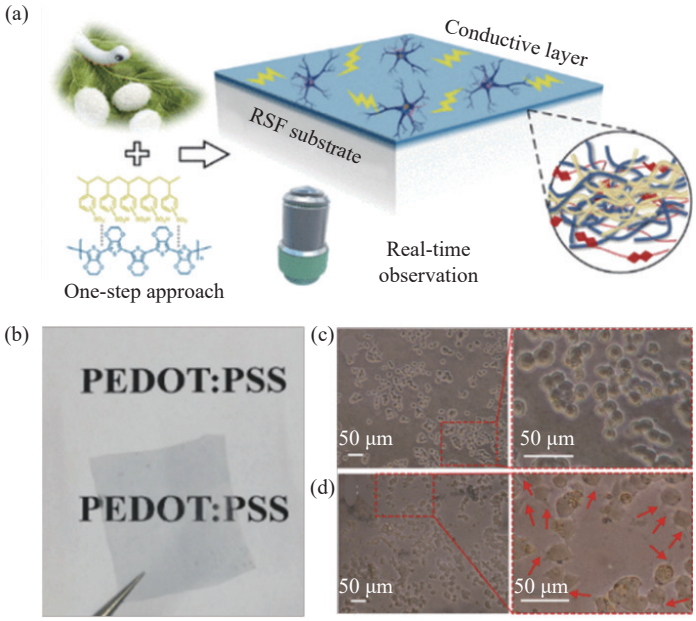


图 5 (a) 一步改性法构建透明导电的 RSF/PEDOT:PSS 膜; (b) RSF/PEDOT:PSS 膜的数码照片; PC12 细胞在 RSF/PEDOT:PSS 膜上 (c) 不施加或 (d) 施加接触式电刺激培养 3 d 后的形态[38]

Fig. 5 (a) One-step method for preparing transparent conductive RSF/PEDOT:PSS films; (b) Digital photograph of the RSF/PEDOT:PSS films; Morphology of PC12 cells cultured on RSF/PEDOT:PSS films (c) without or (d) with contact electrical stimulation for 3 d[38]

2.3 丝素蛋白柔性脑电极

神经接口技术可以实现电子设备与大脑之间的通信，助力探究大脑的运行机制和治疗神经疾病的方法。基于电接触位置，神经接口可分为三类：(1) 放置在头骨外的非穿透性脑电极帽 (EEG)；(2) 附着在脑皮层上的部分穿透性电极阵列 (ECoG)；(3) 用于深脑区域的穿透性神经接口[39]。

虽然 EEG 设备简单且便于携带，但其易受干扰且收集到的信号较弱。ECoG 具有更高的空间分辨率、更高质量的信号接收率以及更快的响应速率，在生物医学、神经调控和辅助监测等领域具有应用潜力。本课题组[26] 采用热温辅助图案转移技术，将 PEDOT 转移到柔性 RSF 基底上，两种聚合物分子链互锁形成基底/导体交织界面 (图 6(a))。丝素蛋白/PEDOT 电极具有良好的柔韧性 (拉伸强度约 33 MPa)、导电性 (386 S/cm) 和液体稳定性 (超过 4 个月)。将这种技术与喷墨打印相结合，可以制备出用于皮层脑电图记录和大鼠模型中炎症缓解的多通道丝素蛋白神经接口 (图 6(b))。该研究解决了将图案化导电材料稳定集成到柔性丝素蛋白薄膜基底的难题，对生物基电子器件的制备具有指导意义。

为了实现深脑区域的信号监测，Zhou 等[40] 开发了一种由丝素蛋白光纤和多个柔性微电极阵列组成的混合探针 (图 6(c))。丝素蛋白具有高透光率、优异的生物相容性和机械可控性。由于丝素蛋白自身的水化作用，探针在植入后可匹配大脑组织的低机械刚度。具有 128 个记录通道的丝素蛋白探针可以在进行颅内光刺激的同时检测到单神经元信号，因此可以在自由活动的动物中同步进行光遗传刺激和多通道记录。该探针和

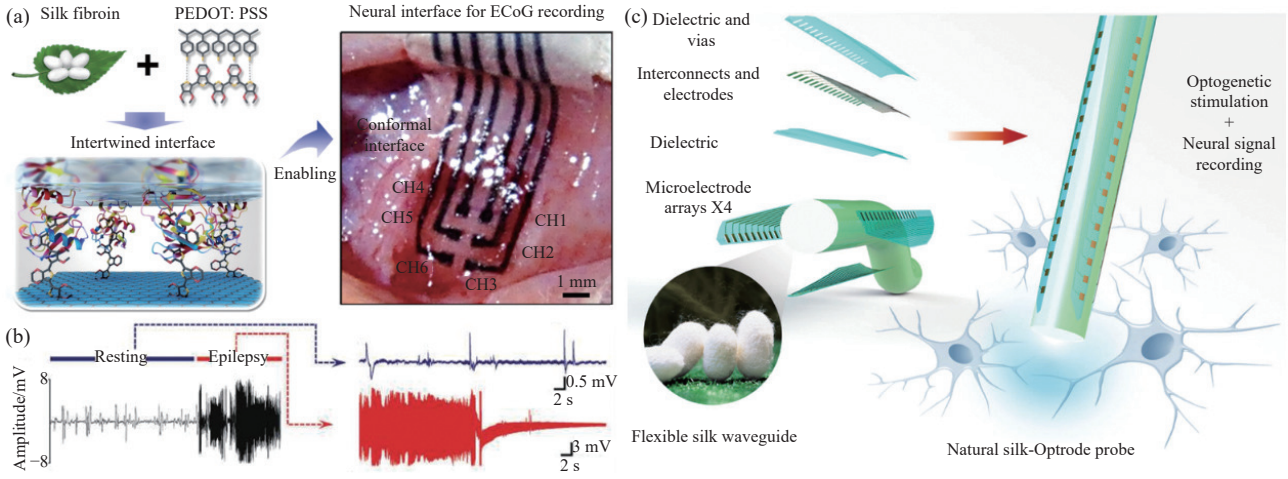


图 6　(a) 丝素蛋白/PEDOT:PSS 神经电极; (b) 从大鼠静息状态到癫痫发作期间的实时记录谱图[26]; (c) 基于丝素蛋白光纤的探针的示意图[40]

Fig. 6　(a) Silk fibroin/PEDOT:PSS neural electrode; (b) Real-time recording spectra from the resting state to the epileptic seizure state in rats[26]; (c) Schematic diagram of the probe based on silk fibroin-based optical fiber[40]

神经之间具有良好的界面, 且引发的免疫反应性神经胶质响应更少, 组织损伤更小。

近年来, 丝素蛋白柔性脑电极在脑机接口领域备受关注。丝素蛋白具有优异生物相容性, 且其天然来源使其在与人体组织接触时引发的免疫反应极低, 为长期脑电监测提供了基础保障。此外, 丝素蛋白的柔性特质能够贴合脑部复杂曲面, 减少因电极与脑组织接触不良导致的信号失真, 显著提升脑电信号采集的精准度与稳定性。丝素蛋白脑电极在脑电监测中的有效性与安全性已得到初步验证, 在临床应用前还需进一步考察其体内稳定性和代谢安全性。

3　丝素蛋白自供电器件

3.1　丝素蛋白压电器件

压电是一种耦合机械能与电能的现象[41], 不仅存在于无机材料中, 也存在于生物材料中[42-44]。丝[45]、胶原[46] 和氨基酸[47, 48] 等生物材料均具有压电特性。1939 年, Harvey[49] 首次提出丝素蛋白的半晶体结构与其压电性能密切相关。之后, 丝素蛋白压电性能的相关研究得到关注, 且丝素蛋白压电器件的应用也得到了探究。

本课题组[50] 通过干法纺丝制备了丝素蛋白压电纤维。这种压电纤维因具有高结晶度和 β-折叠结构而表现出较好的压电输出性能。丝素蛋白纤维的压电常数(d_{33})为 3.24 pm/V, 最大输出电压为 27 V。此外, 丝素蛋白纤维具有优异的压电灵敏性, 可以监测轻微的手指弯曲运动, 且其具有良好的细胞相容性和压电性能, 通过超声诱导压电电刺激可促进 PC12 细胞的生长。

溶剂体系影响溶解后所制备的丝素蛋白材料的微观结构和压电性能。本课题组[30] 基于 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物(TEMPO)体系所制备的 SNR 膜含有较多的 β-折叠结构和 Silk Ⅱ 结构, 其压电输出电压为 20.6 V, 响应时间为 2 ms。该 SNR 膜未经极化处理即可产生电致伸缩效应, 其 d_{33} 为 7.7 pm/V, 压电电压系数(g_{33}) 为 0.58 V·m/N (图 7(a)), 优于大多数报道的生物质压电薄膜。封装后的 SNR 压电薄膜可在液态环境中稳定工作 8 d, 且可以实现体内外实时监测、传感和自供电 (图 7(b, c))。

目前, 丝素蛋白等压电生物材料普遍缺少周期性压电畴结构, 导致电场分布不均匀, 难以精准引导神经突的生长方向, 且电场分布难以可视化, 无法实时观察压电畴对神经细胞的影响。为了解决上述问题, 本课题组[51] 基于光化学策略成功在丝素蛋白薄膜内原位合成银纳米颗粒, 并形成微米级可区分的周期性压电畴结构 (图 7(d))。银纳米颗粒可充当显影剂, 并调控丝素蛋白膜的压电性能。通过调控超声刺激频率, 丝素蛋白压电膜的最大输出电流、电压和能量密度分别可达 5.1 mA、529.5 mV 和 6.7 W/m^2(图 7(e)), 且其周期性压电结构可以调控 PC12 细胞神经突的生长方向、长度和基因表达 (图 7(f))。

除纤维和膜之外, 丝素蛋白静电纺支架的压电性能也得到了探究。本课题组[52] 采用静电纺丝法制备了

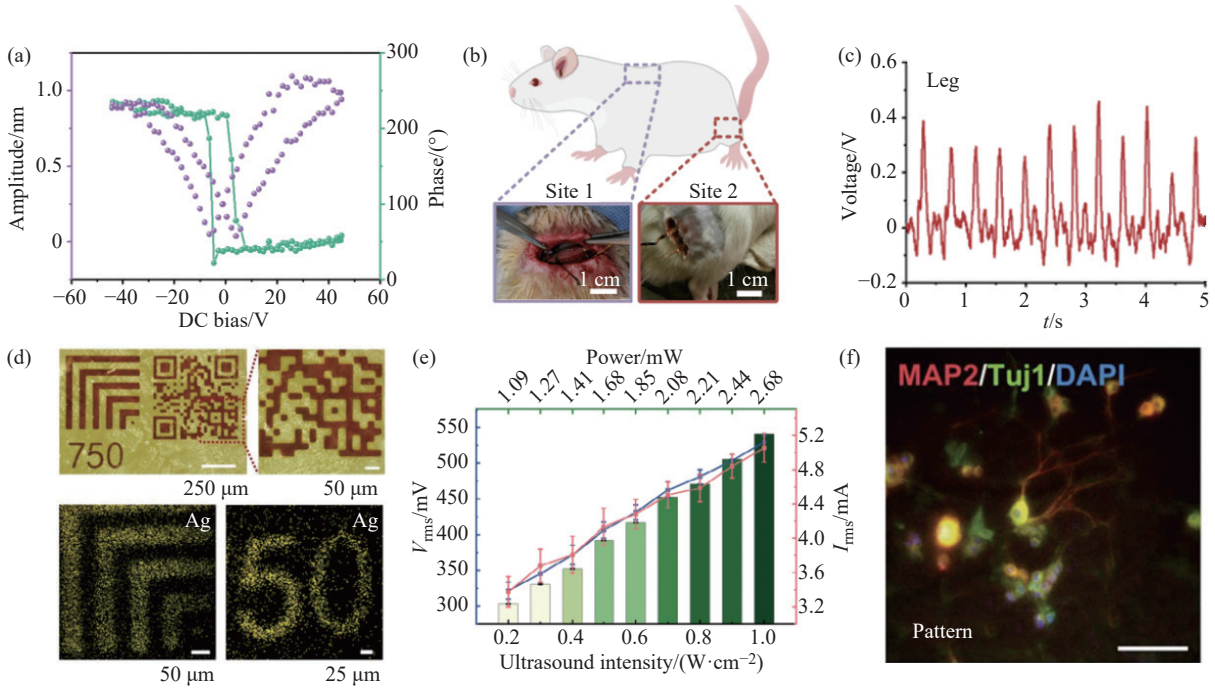


图 7 (a) SNR 膜的压电响应转换特性; (b) 封装后的 SNR 膜在 SD 大鼠背部及大腿区域植入照片; (c) 大腿区域植入的封装 SNR 膜的压电电压输出[30]; (d) 图案化薄膜的光学显微镜图像及 X 射线光电子能谱元素分布图; (e) 不同超声强度下薄膜的输出性能; (f) 免疫荧光显示的 PC12 细胞特异性神经蛋白表达[51]

Fig. 7 (a) Piezoelectric response and conversion characteristics of the SNR films; (b) Photographs of the encapsulated SNR film implanted in the dorsal and thigh regions of SD rats; (c) Output piezoelectric voltage of the encapsulated SNR film implanted in the thigh region[30]; (d) Optical microscope images and X-ray photoelectron spectroscopy element distribution map of the patterned films; (e) Output properties of the films under different ultrasound intensities; (f) Specific neural protein expression in PC12 cells shown by immunofluorescence[51]

丝素蛋白初生纤维毡, 将该初生纤维毡在乙醇水溶液 (φ=90%) 中拉伸浸泡 40 min, 诱导丝素蛋白进行构象转变。拉伸至原长 1.3 倍的丝素蛋白纤维毡的 β-折叠结构含量和结晶度分别为 37% 和 53%, 表明丝素蛋白的 β-折叠结构和结晶度的增加提高了丝素蛋白压电器件的压电输出。

丝素蛋白的 β-折叠结构和取向度主要影响其压电性能[53], 因此目前的研究主要集中在调控其二级结构和取向结构, 但其压电性能与无机材料相比仍有差距, 且生物质材料的压电机理尚不清晰, 仍需深入研究。

3.2 丝素蛋白摩擦电器件

摩擦纳米发电机 (TENG) 是通过静电感应和摩擦起电效应相结合, 将机械能转换为电能的一种绿色能源采集设备。TENG 的工作模式主要有接触分离模式、侧向滑动模式、独立式摩擦电层模式和单电极模式这四种。丝素蛋白基 TENG 通常采用接触分离模式和单电极模式[28, 54]。

本课题组[28] 采用具有不同二级结构和结晶结构的 RSF 膜和 SNR 膜作为摩擦层, 可降解金属镁作为导电层, 经过后处理的 RSF 膜作为封装层, 构建全降解型丝素蛋白基 TENG。该 TENG 的最大输出电压、输出电流和功率密度分别为 41.6 V、0.5 mA 和 86.7 mW/m^2, 且其具有较高的灵敏度, 可实现脉搏驱动自发电。为了进一步提升丝素蛋白基 TENG 的输出性能, 后续探究了不同阳离子电解质对丝素蛋白摩擦电性能的调控效果[55]。与 NaCl、$CaCl_2$ 和 $FeCl_3$ 相比, LiCl 对 RSF 的介电性能和摩擦电性能提升效果最显著。基于 RSF 膜和掺杂 LiCl 的 RSF 膜作为摩擦层制备全降解型丝素蛋白基 TENG, 输出电压和输出电流分别为 58.7 V 和 6.9 μA, 最高输出功率为 128 mW/m^2。动物实验表明, 所构建的全降解型丝素蛋白基 TENG 在较小外力作用下即可有效修复受损坐骨神经 (图 8), 有望在动物体内收集机械能进行电刺激修复受损神经、肌肉或组织。

目前丝素蛋白已实现在能源供给、电刺激、传感器、实时监测等方面的初步应用, 展现了在可穿戴电子器件和植入式生物医药领域的潜力。未来提高丝素蛋白基 TENG 的输出性能并实现规模化, 即可满足应用需求。

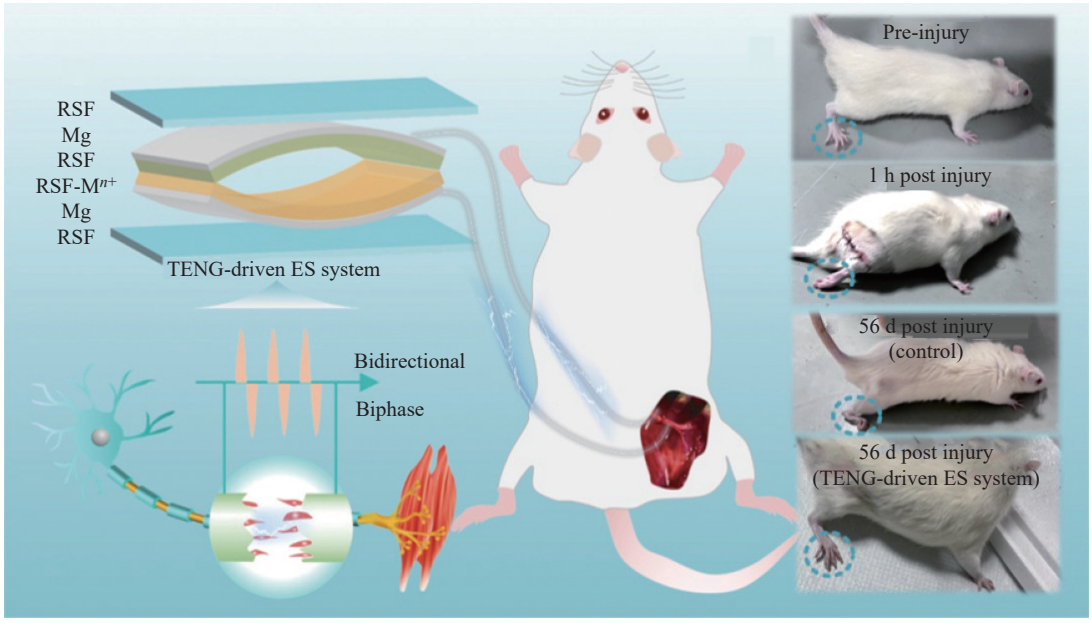


图 8　可完全降解型丝素蛋白基 TENG 用于预防大鼠肌萎缩[55]

Fig. 8　Fully degradable silk fibroin-based TENG for the prevention of muscle atrophy in rats[55]

4　丝素蛋白忆阻器

4.1　膜状忆阻器

忆阻器是一种结构和特性与突触相似的非线性电阻器件, 当流经器件的电荷量变化时其电阻值也发生变化。忆阻器在断电时仍可运行, 被认为是最理想的模拟突触功能的器件。生物忆阻器可用于逻辑运算、非易丢失性存储器和模拟突触, 但生物基忆阻器性能有待提升且相关忆阻机制有待探究[56, 57]。

本课题组[25] 基于 SNF 使用刷涂法制备了具有低工作电压、良好稳定性和环境友好性的超薄生物忆阻器 (图 9(a))。SNF 含有丰富的钠羧酸盐, 可促进载流子的形成与迁移。由于 SNF 具有超薄特性和良好的介电性能, 所构建忆阻器的工作电压低至 0.1 V (图 9(b)), 切换次数超过 180 次, 数据保持时间超过 10^5 s。该 SNF 忆阻器展现出良好的图像记忆能力, 能实现“与”和“或”逻辑运算 (图 9(c)), 有望应用于低功耗存储、图像记忆及其他生物电子领域。

神经计算在人工智能和高密度存储中被广泛研究, 但双阻态忆阻器难以满足高密度存储要求, 开发具有多阻态的忆阻器十分必要。目前, 多阻态忆阻器存在功耗高和运行速率慢等问题。基于此, 本课题组[58] 开发了一种基于氧化石墨烯/丝素蛋白的多级存储忆阻器 (图 9(d)), 该忆阻器集成了二进制和三进制的开关行为, 在同一循环周期内实现多级存储。由于氧化石墨烯层与丝素蛋白层之间具有界面效应, 调节施加到设备上的限制电流, 可实现二阻态和三阻态的可逆转换 (图 9(e))。该忆阻器还能仿生模拟神经长/短程突触可塑性, 应用于图像压缩与重建 (图 9(f))。

丝素蛋白基忆阻器已实现低功耗、多级存储和仿生功能, 并成功应用于柔性电子皮肤、植入式医疗监测及神经形态计算系统, 但仍存在环境稳定性不足、制造工艺缺陷及规模化瓶颈。未来丝素蛋白基忆阻器有望推动跨学科融合, 实现高性能化与多功能化发展。

4.2　纤维状忆阻器

与膜状忆阻器相比, 纤维状忆阻器具有可编织性, 便于在织物中进行集成。本课题组[59] 在银纤维上电沉积了丝素蛋白功能层, 干燥后与银纤维进行缠绕, 开发了一种丝素蛋白纤维忆阻器 (图 10(a)), 该忆阻器的启动电压为 0.1～0.2 V, 复位电压为−0.2～−0.1 V, 限制电流为 10^{-7} A (图 10(b))。该纤维忆阻器具有一定的灵敏性 (图 10(c)), 可作为伤害感受器。将丝素蛋白纤维忆阻器和压力传感器进行串联作为输入端口, 并与输出端口连接形成智能痛觉报警系统 (图 10(d, e))。丝素蛋白纤维忆阻器展示出高稳定性、低功耗, 并且能够模拟突触, 为实现电子皮肤、医用感应设备、脑机接口等生物感知系统提供了可行途径。基于丝素蛋白基忆阻柔性

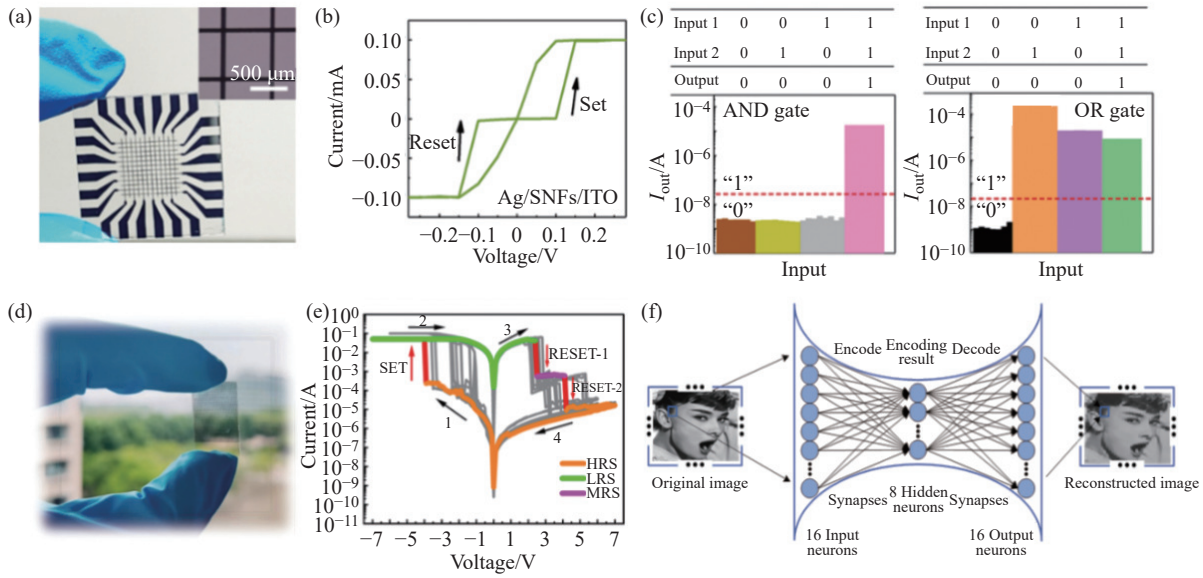


图 9 (a) 丝素蛋白忆阻器照片; (b) 丝素蛋白忆阻器的电流-电压特性曲线; (c) "与"和"或"逻辑开关演示[25]; 丝素蛋白忆阻器的 (d) 照片和 (e) 电流-电压曲线; (f) 利用丝素蛋白忆阻器执行图像压缩与重建任务示意图[58]

Fig. 9 (a) Photograph of the silk fibroin-based memristor; (b) Current-voltage characteristic curves of the silk fibroin-based memristor; (c) Logic gate demonstration of "AND" and "OR" states[25]; (d) Photograph and (e) current-voltage curves of the silk fibroin-based memristor; (f) Schematic diagram of the image compression and reconstruction task based on silk fibroin memristor[58]

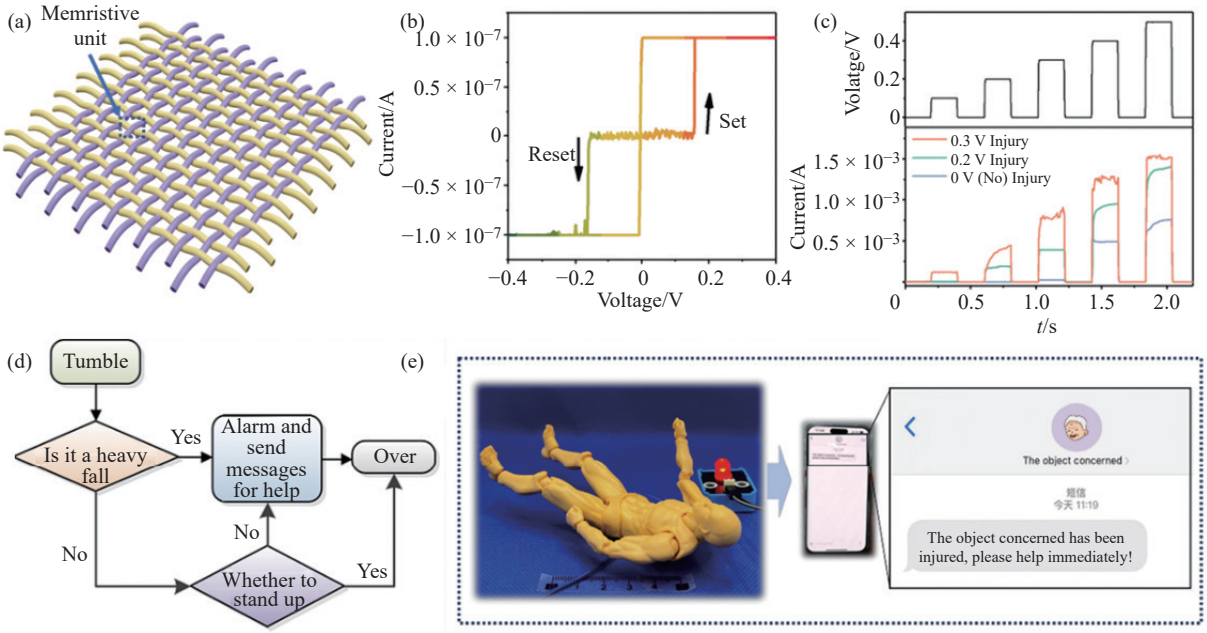


图 10 (a) 丝素蛋白纤维忆阻器的示意图; (b) 丝素蛋白纤维忆阻器的 *I-U* 特征曲线; (c) 正常状态与损伤状态下丝素蛋白忆阻伤害感受器的疼痛评估; (d) 智能伤害感受警报系统工作流程; (e) 警报状态下该系统的演示效果[59]

Fig. 10 (a) Schematic diagram of the silk fibroin fiber memristor; (b) *I-U* characteristic curves of the silk fibroin fiber memristor; (c) Pain assessment of silk fibroin memristor-based nociceptors under normal and injury conditions; (d) Workflow of the intelligent nociceptive alarm system; (e) Demonstration of the system under alert conditions[59]

阵列压力伤害感受器的相关研究对生物载体的医疗救助和电子载体的定点维护具有重要意义，为未来的电子皮肤、医疗设备、人机交互装置等提供了新的方案与设计思路。

5 总结与展望

丝素蛋白已形成多样化的材料制备体系并实现多领域的应用。目前从一维到多维丝素蛋白材料的制备

方法已日趋完善, 应用领域也从传统的纺织扩展到了生物医用、能源、光学等领域[60-62]。虽然, 丝素蛋白在组织工程、柔性电子器件和再生医学等领域的研究已取得阶段性进展, 但要实现从实验室研究到规模化生产应用仍有一定距离: (1) 丝素蛋白的结构影响其力学性能、降解性能、亲/疏水性能等, 因而建立丝素蛋白构效关系的精准调控手段至关重要, 以满足丝素蛋白器件在不同场景的应用需求; (2) 由于丝素蛋白受自身结构的影响, 与合成高分子相比, 丝素蛋白的功能性和稳定性存在差距, 因此如何突破固有缺点值得深入研究; (3) 虽然丝素蛋白具有良好的生物相容性和生物可降解性, 但是器件制备过程中需要加入其他材料, 因此, 综合考虑所用材料的性能十分必要。总之, 丝素蛋白已成为生物电子领域的重要材料之一。在今后的研究中, 结合材料、生物、医学、电子、信息等学科知识, 并借助人工智能、计算机模拟等辅助手段, 有望进一步实现丝素蛋白材料的高性能化、多功能化和智能化。

参考文献:

[1] LIANG X H, GUO S, KUANG X J, WAN X Q, LIU L, ZHANG F, JIANG G M, CONG H L, HE H J, TAN S C. Recent advancements and perspectives on processable natural biopolymers: Cellulose, chitosan, eggshell membrane, and silk fibroin [J]. Science Bulletin, 2024, 69(21): 3444-3466.

[2] ZHU Y Q, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable polymers from renewable resources [J]. Nature, 2016, 540(7633): 354-362.

[3] CHAI S, WU H, PENG X, TAN Z, CAO H, WEI L, MAO X, ZHANG Z, ZHOU F, ZHANG Q, SUN R, LIU C. Progress in research and application of modified silk fibroin fibers [J]. Advanced Materials Technologies, 2023, 9(3): 2301659.

[4] YANG H, ZHU Z, NI S, WANG X, NIE Y, TAO C, ZOU D, JIANG W, ZHAO Y, ZHOU Z, SUN L, LI M, TAO T H, LIU K, WEI X. Silk fibroin-based bioelectronic devices for high-sensitivity, stable, and prolonged *in vivo* recording [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2025, 267: 116853.

[5] WEN D L, SUN D H, HUANG P, HUANG W, SU M, WANG Y, HAN M D, KIM B, BRUGGER J, ZHANG H X, ZHANG X S. Recent progress in silk fibroin-based flexible electronics [J]. Microsystems & Nanoengineering, 2021, 7: 35.

[6] WANG Y, FENG X, CHEN X. Autonomous bioelectronic devices based on silk fibroin [J]. Advanced Materials, 2025, 37(22): 2500073.

[7] NIU Q Q, WEI H F, HSIAO B S, ZHANG Y P. Biodegradable silk fibroin-based bio-piezoelectric/triboelectric nanogenerators as self-powered electronic devices [J]. Nano Energy, 2022, 96: 107101.

[8] XING X J, HAN Y, CHENG H. Biomedical applications of chitosan/silk fibroin composites: A review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 240: 124407.

[9] WANG Z, CHEN H, YANG J, DU X, ZHU L, XU X, SUN G, HE X. Engineering silk-based biomaterials: Extraction, modification, and reprocessing strategies in biomedical applications [J]. Materials & Design, 2025, 254: 114026.

[10] WU R, MA L, LIU X Y. From mesoscopic functionalization of silk fibroin to smart fiber devices for textile electronics and photonics [J]. Advanced Science, 2021, 9(4): 2103981.

[11] RU M, HAI A M, WANG L, YAN S, ZHANG Q. Recent progress in silk-based biosensors [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 224: 422-436.

[12] DARSHNA, DKHAR D S, SRIVASTAVA P, CHANDRA P. Nano-fibers fabrication using biological macromolecules: Application in biosensing and biomedicine [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 306: 141508.

[13] FAN S N, ZHANG Y, HUANG X Y, GENG L H, SHAO H L, HU X C, ZHANG Y P. Silk materials for medical, electronic and optical applications [J]. Science China-Technological Sciences, 2019, 62(6): 903-918.

[14] ZUO B Q, LIU L, WU Z. Effect on properties of regenerated silk fibroin fiber coagulated with aqueous methanol/ethanol [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(1): 53-59.

[15] ZHANG F, LU Q, YUE X, ZUO B, QIN M, LI F, KAPLAN D L, ZHANG X. Regeneration of high-quality silk fibroin fiber by wet spinning from $CaCl_2$-formic acid solvent [J]. Acta Biomaterialia, 2015, 12: 139-145.

[16] WANG J X, FAN T T, LI X, HU X X, HUANG W D, YUAN W S, LIN Z. Artificial superstrong silkworm silk surpasses natural spider silks [J]. Matter, 2022, 5(12): 4396-4406.

[17] ZAKI M, RAJKHOWA R, HOLLAND C, RAZAL J M, HEGH D Y, MOTA-SANTIAGO P, LYNCH P, ALLARDYCE B J. Recreating silk's fibrillar nanostructure by spinning solubilized, undegummed silk [J]. Advanced Materials, 2025, 37(15): 2413786.

[18] YANG S, YU Y, JO S, LEE Y, SON S, LEE K H. Calcium ion-triggered liquid-liquid phase separation of silk fibroin and spinning through acidification and shear stress [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 10394.

[19] LU L, FAN S N, NIU Q Q, PENG Q F, GENG L H, YANG G S, SHAO H L, HSIAO B S, ZHANG Y P. Strong silk fibers containing cellulose nanofibers generated by a bioinspired microfluidic chip [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(17): 14765-

14774.

[20] ZHANG C, ZHANG Y P, SHAO H L, HU X C. Hybrid silk fibers dry-spun from regenerated silk fibroin/graphene oxide aqueous solutions [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(5): 3349-3358.

[21] WAN Q, FARR N T H, LI P, BATEY D, RAU C, RODENBURG J, LU L, LAITY P R, XU Z, HOLLAND C, RODENBURG C, YANG M. Carbon nanotubes facilitate silk hierarchical assembly by dry drawing [J]. Small Structures, 2024, 5(4): 2300435.

[22] CAO X Y, YE C, CAO L T, SHAN Y C, REN J, LING S J. Biomimetic spun silk ionotronic fibers for intelligent discrimination of motions and tactile stimuli [J]. Advanced Materials, 2023, 35(36): 2300447.

[23] LU L, FAN S N, GENG L H, YAO X, ZHANG Y P. Low-loss light-guiding, strong silk generated by a bioinspired microfluidic chip [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126793.

[24] ZHANG Y, HAN F, FAN S N, ZHANG Y P. Low-power and tunable-performance biomemristor based on silk fibroin [J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2021, 7(7): 3459-3468.

[25] ZHANG Y, FAN S N, NIU Q Q, HAN F, ZHANG Y P. Intrinsically ionic conductive nanofibrils for ultra-thin bio-memristor with low operating voltage [J]. Science China-Materials, 2022, 65(11): 3096-3104.

[26] HU Z N, LIANG Y Q, FAN S N, NIU Q Q, GENG J J, HUANG Q M, HSIAO B S, CHEN H, YAO X, ZHANG Y P. Flexible neural interface from non-transient silk fibroin with outstanding conformality, biocompatibility, and bioelectric conductivity [J]. Advanced Materials, 2024, 36(46): 2410007.

[27] LEE W, ZHOU Z T, CHEN X Z, QIN N, JIANG J J, LIU K Y, LIU M K, TAO T H, LI W. A rewritable optical storage medium of silk proteins using near-field nano-optics [J]. Nature Nanotechnology, 2020, 15(11): 941-947.

[28] NIU Q Q, HUANG L, LV S S, SHAO H L, FAN S N, ZHANG Y P. Pulse-driven bio-triboelectric nanogenerator based on silk nanoribbons [J]. Nano Energy, 2020, 74: 104837.

[29] LIU X J, SHI X N, ZHANG D X, ZHAO S, HU J J, OUYANG Q J, YIN J, YAO X, ZHANG Y P, YAN L. Silk fibroin electrospun scaffolds with sustained dual release of growth factors enhance acute liver failure treatment [J]. Composites Part B: Engineering, 2025, 296: 112260.

[30] NIU Q Q, CHEN J, FAN S A, YAO X, GU Y B, HSIAO B S, WEI H F, ZHANG Y P. Silk nanoribbon films with enriched silk Ⅱ structure and enhanced piezoelectricity for self-powered implantable and wearable devices [J]. Nano Today, 2024, 56: 102228.

[31] YAO X, ZOU S Z, FAN S A, NIU Q Q, ZHANG Y P. Bioinspired silk fibroin materials: From silk building blocks extraction and reconstruction to advanced biomedical applications [J]. Materials Today Bio, 2022, 16: 100381.

[32] LIU X J, OUYANG Q J, YAO X, ZHANG Y P. A facile nanopattern modification of silk fibroin electrospun scaffold and the corresponding impact on cell proliferation and osteogenesis [J]. Regenerative Biomaterials, 2024, 11: rbae117.

[33] GU M J, FAN S N, ZHOU G D, MA K, YAO X, ZHANG Y P. Effects of dynamic mechanical stimulations on the regeneration of *in vitro* and *in vivo* cartilage tissue based on silk fibroin scaffold [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 235: 109764.

[34] GENG Y A, LIU T X, ZHAO M L, WEI H F, YAO X, ZHANG Y P. Silk fibroin/polyacrylamide-based tough 3D printing scaffold with strain sensing ability and chondrogenic activity [J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 271: 111173.

[35] NIU Q Q, HUANG L, FAN S A, YAO X, ZHANG Y P. 3D printing silk fibroin/polyacrylamide triple-network composite hydrogels with stretchability, conductivity, and strain-sensing ability as bionic electronic skins [J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2024, 10(5): 3489-3499.

[36] ZHUANG A, BIAN Y J, ZHOU J W, FAN S N, SHAO H L, HU X C, ZHU B, ZHANG Y P. All-organic conductive biomaterial as an electroactive cell interface [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(41): 35547-35556.

[37] ZHUANG A, PAN Q C, QIAN Y, FAN S N, YAO X, SONG L J, ZHU B, ZHANG Y P. Transparent conductive silk film with a PEDOT-OH nano layer as an electroactive cell interface [J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2021, 7(3): 1202-1215.

[38] ZHUANG A, HUANG X Y, FAN S N, YAO X, ZHU B, ZHANG Y P. One-step approach to prepare transparent conductive regenerated silk fibroin/PEDOT: PSS films for electroactive cell culture [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(1): 123-137.

[39] GU C, JIANG J J, TAO T H, WEI X L, SUN L Y. Long-term flexible penetrating neural interfaces: Materials, structures, and implantation [J]. Science China-Information Sciences, 2021, 64(12): 221401.

[40] ZHOU Y, GU C, LIANG J Z, ZHANG B H, YANG H R, ZHOU Z T, LI M, SUN L Y, TAO T H, WEI X L. A silk-based self-adaptive flexible opto-electro neural probe [J]. Microsystems & Nanoengineering, 2022, 8(1): 118.

[41] LI J L, QU W B, DANIELS J, WU H J, LIU L J, WU J, WANG M W, CHECCHIA S, YANG S, LEI H B, LV R, ZHANG Y, WANG D Y, LI X X, DING X D, SUN J, XU Z, CHANG Y F, ZHANG S J, LI F. Lead zirconate titanate ceramics with aligned crystallite grains [J]. Science, 2023, 380(6640): 87-93.

[42] TANDON B, BLAKER J J, CARTMELL S H. Piezoelectric materials as stimulatory biomedical materials and scaffolds for bone repair [J]. Acta Biomaterialia, 2018, 73: 1-20.

[43] ANDERSON J C, ERIKSSON C. Piezoelectric properties of dry and wet bone [J]. Nature, 1970, 227(5257): 491-492.

[44] LI J, LONG Y, YANG F, WANG X D. Degradable piezoelectric biomaterials for wearable and implantable bioelectronics [J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2020, 24(1): 100806.
[45] FUKADA E. On the piezoelectric effect of silk fibers [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1956, 11(12): 1301.
[46] LANG S B. Pyroelectric effect in bone and tendon [J]. Nature, 1966, 212(5063): 704-705.
[47] LEMANOV V V, POPOV S N, PANKOVA G A. Piezoelectricity in protein amino acids [J]. Physics of the Solid State, 2011, 53(6): 1191-1193.
[48] KIM D, HAN S A, KIM J H, LEE J H, KIM S W, LEE S W. Biomolecular piezoelectric materials: From amino acids to living tissues [J]. Advanced Materials, 2020, 32(14): 1906989.
[49] HARVEY E N. The luminescence of adhesive tape [J]. Science, 1939, 89(2316): 460-461.
[50] ZHEN W Q, CHEN J, FAN S N, ZHANG Y P. Piezoelectric fibers based on silk fibroin with excellent output performance [J]. Chinese Physics B, 2024, 33(8): 088701.
[51] CHEN J, ZHANG C J, LIU R W, JIA L Y, NIU Q Q, FAN S, ZHANG Y P. Visible periodic piezoelectric domains in silk fibroin for neurite-orientated extension [J]. Advanced Materials, 2025, 37(19): 2415053.
[52] 许宁, 陈杰, 范苏娜, 张耀鹏. 静电纺丝素蛋白压电纤维毡的制备及性能 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(2): 140-147.
XU N, CHEN J, FAN S N, ZHANG Y P. Preparation and property of electrospun silk fibroin piezoelectric mats [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(2): 140-147.
[53] YUCEL T, CEBE P, KAPLAN D L. Structural origins of silk piezoelectricity [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(4): 779-785.
[54] KHAN A, JOSHI R, SHARMA M K, GANGULY A, PARASHAR P, WANG T W, LEE S, KAO F C, LIN Z H. Piezoelectric and triboelectric nanogenerators: Promising technologies for self-powered implantable biomedical devices [J]. Nano Energy, 2024, 119: 109051.
[55] NIU Q Q, SHEN J J, LIANG W H, FAN S N, YAO X, WEI H F, ZHANG Y P. Fully biodegradable ion-induced silk fibroin-based triboelectric nanogenerators with enhanced performance prevent muscle atrophy [J]. Biomaterials, 2025, 318: 123185.
[56] ZHANG Y, FAN S A, ZHANG Y P. Bio-memristors based on silk fibroin [J]. Materials Horizons, 2021, 8(12): 3281-3294.
[57] LI Z, WANG J, XU L, WANG L, SHANG H, YING H, ZHAO Y, WEN L, GUO C, ZHENG X. Achieving reliable and ultrafast memristors via artificial filaments in silk fibroin [J]. Advanced Materials, 2023, 36(4): 2308843.
[58] LIU S B, CHENG Y, HAN F, FAN S N, ZHANG Y P. Multilevel resistive switching memristor based on silk fibroin/graphene oxide with image reconstruction functionality [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144678.
[59] ZHANG Y, XING H T, LI J, HAN F, FAN S A, ZHANG Y P. Bioinspired artificial intelligent nociceptive alarm system based on fibrous biomemristors [J]. ACS Sensors, 2024, 9(10): 5312-5321.
[60] 范苏娜, 陈杰, 顾张弘, 姚响, 张耀鹏. 丝素蛋白纤维及功能化材料的设计与构筑 [J]. 高分子学报, 2021, 52(1): 29-46.
FAN S N, CHEN J, GU Z H, YAO X, ZHANG Y P. Design and fabrication of silk fibroin-based fibers and functional materials [J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(1): 29-46.
[61] REIZABAL A, COSTA C M, PÉREZ-ÁLVAREZ L, VILAS-VILELA J L, LANCEROS-MÉNDEZ S. Silk fibroin as sustainable advanced material: Material properties and characteristics, processing, and applications [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 33(3): 2210764.
[62] SAHOO J K, HASTURK O, FALCUCCI T, KAPLAN D L. Silk chemistry and biomedical material designs [J]. Nature Reviews Chemistry, 2023, 7(5): 302-318.

（责任编辑：王吉晶）