

专题: 柔性电子

可拉伸导体的最新进展*

何文倩¹⁾ 周湘^{2)†} 刘遵峰^{1)‡}

1) (南开大学化学学院, 南开大学药学院, 药物化学生物学国家重点实验室, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

2) (中国药科大学, 天然药物国家重点实验室, 生物活性天然产物研究江苏省重点实验室, 南京 210009)

(2020年4月29日收到; 2020年5月26日收到修改稿)

可拉伸导体因能够适应较大的变形以及与三维不规则表面实现无缝接触, 受到了广泛关注, 在信息、能源、医疗、国防等领域具有广阔的应用前景. 在过去的几十年中, 人们开发出了很多性能优异的导电纳米材料, 如金属纳米线、碳纳米管、石墨烯和导电聚合物等. 将导电纳米填料均匀分散到聚合物基质中是制备弹性导体的一种有效方法, 可以实现导电性和拉伸性; 另一种方法则是对导电复合物进行结构设计, 引入可拉伸结构(如褶皱, 网型, 蛇形等), 实现大形变下的性能稳定. 本文主要总结了近五年来在弹性导体领域的最新进展, 并指出了当前弹性导体领域存在的挑战. 另外还讨论了一些柔性电子器件, 如发光二极管、传感器、加热器等的研究现状, 指明了柔性电子器件的发展趋势.

关键词: 柔性电子设备, 导电纳米材料, 可拉伸结构, 弹性导体**PACS:** 74.25.fc, 81.16.Rf, 81.40.Jj**DOI:** 10.7498/aps.69.20200632

1 前言

柔性可拉伸电子设备能在严重变形下保持性能稳定, 因而受到了广泛关注, 在柔性晶体管、智能传感器、可拉伸能量收集器、柔性储能装置和软体机器人等方面都有潜在的应用^[1,2]. 相对于传统刚性电子材料来说, 柔性电子设备可以通过拉伸、弯曲等变形来适应各种不规则表面, 也可以整合到人体皮肤或衣服表面作为可穿戴设备使用. 近年来, 多功能集成的可拉伸电子设备取得了很大的进步. 例如, 将可拉伸能量收集和储能设备与柔性传感器^[3]、加热器^[4,5]相结合, 一方面从太阳能/摩擦能收集能量对人体提供热量, 另一方面通过传感器

感知生物医学信号, 如心率、血压等. 现如今, 柔性可拉伸电子设备已经投放市场, 并深受消费者喜爱, 在2018年产值已经达到了20.6亿美元^[1].

制备柔性可拉伸电子的关键就是将刚性导电材料柔性化, 使其在各种变形下都能保持稳定的机电性能. 众所周知, 纳米导电材料, 比如金属材料、碳材料、导电聚合物等, 通常具有很高的电导率和大的比表面积, 但是拉伸性较差; 而一些软的、拉伸性好的聚合物基质材料往往不具有导电性, 如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚氨酯(PU)等. 使刚性导电材料具有拉伸性常用的一种办法就是“共混法”, 即将导电纳米材料均匀分散到高分子弹性体中, 形成导电的三维网络结构^[6,7]. 这种方法简单有效, 得到的复合物既具有高电导率又能实现大形

* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFB0307001)、国家自然科学基金(批准号: 51973093, U1533122, 51773094)、天津市自然科学基金(批准号: 18JCZDJC36800)、天津杰出青年科学基金(批准号: 18JCJQJC46600)、中央高校基本科研业务费(批准号: 63171219)、东华大学化学纤维与高分子材料改性国家重点实验室(批准号: LK1704)和国家高层次人才专项支持计划(批准号: 组厅字[2019]10号)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhouxian@cpu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liuzunfeng@nankai.edu.cn

变. 但是复合物在形变过程中由于导电路径断开, 导致电阻急剧增加, 限制了在柔性电子中的应用.

为了实现在大形变下保持电学性能稳定, 科学家们将带有可拉伸结构 (如褶皱结构、蛇形结构等) 的导电层附着在聚合物基底上, 形变过程中, 可拉伸结构发生变形, 分担了施加在导电层上的部分应变, 增大了拉伸面积, 使得导电层在较大拉伸应变下保持连续, 实现电阻稳定^[8,9]. 但是, 这种具有双层结构的复合物往往是由一层很薄的导电层沉积在较厚的基底上制备的, 整体导电率低, 而且结构不均匀, 不适合应用在一些需要整体结构的地方, 比如电磁屏蔽等. 三维 (3D) 弹性导体的出现解决了这一问题, 与薄膜状的导体相比, 3D 导体具有更高的电导率和拉伸性, 而且整体结构均一. 3D 弹性导体主要是通过导电凝胶^[10,11]、3D 多孔基底^[12,13] 来制备. 虽然 3D 弹性导体展现了优异的电学性能, 但是由于缺乏合理的内部结构设计, 拉伸过程中电阻变化比较大, 限制了在柔性电子中的应用. 因此, 制备出结构均一, 高电导率且在大形变下保持稳定性能的柔性电子材料仍然是一个挑战.

目前为止, 在制备可拉伸电子设备方面取得的进展主要集中在弹性导体领域. 弹性导体, 作为柔性可拉伸电子设备中最基础的原件, 既可以用作电极、电气互联, 也可以用作应变传感器, 具有非常重要的作用. 本文总结了近五年来在弹性导体制备方面取得的成就以及可拉伸导体的相关应用. 主要分为以下几个部分: 第二部分主要描述基于共混法制备的弹性导体; 第三部分主要描述基于结构设计制备的弹性导体; 第四部分主要描述 3D 弹性导体方面的进展; 第五部分主要描述一些柔性电子器件如场效应晶体管 (FET)、发光二极管、传感器、加热器等.

2 基于共混法制备的弹性导体

将导电纳米材料均匀分散到聚合物基质中是制备弹性导体一种简单有效的方法. 常用的导电材料主要有金属纳米线、碳纳米管 (CNT)、石墨烯 (graphene)、导电聚合物、液态金属等. 一般来说, 增加导电填料的浓度会提高复合物的电导率, 但同时由于复合物强度增加而造成拉伸性下降^[14,15]. 因此, 实现电导率和机械变形之间的平衡是非常重要的. 导电纳米材料在聚合物基质中的分散性是影响

复合物性能的关键因素, 目前常用的分散方法主要有超声^[16,17]、热压^[18]、喷射^[19-21] 等物理方法, 以及利用一些化学方法, 如对纳米材料表面修饰上一些亲水性基团 (-OH, -COOH 等), 或添加表面活性剂^[22,23]. 此外, 电学性能和化学性能的迟滞也会影响导电复合物的性能. 迟滞是由纳米填料和聚合物基质之间的摩擦引起的, 摩擦力使得纳米填料在经历机械形变之后很难滑移到最初的状态. 目前, 解决迟滞的办法主要是通过固定纳米材料之间的结点, 例如利用等离子体^[24]、石墨烯氧化物^[25,26]、高温退火^[27] 等来固定金属纳米线之间的结点, 阻止其在拉伸形变下的滑移, 降低迟滞效应. 下面将根据导电材料的不同分别介绍一下基于共混法制备的弹性导体.

2.1 基于金属纳米线制备的共混型弹性导体

金属纳米线因超高的电导率和延展性, 已经吸引了很多的关注. 银纳米线 (AgNW), 长径比 >1000 (直径约为 30—200 nm, 长度约为 1—20 μm), 柔性好, 且拥有超高的电导率^[28,29], 在众多的纳米金属材料中脱颖而出, 成为研究次数最多的弹性电极材料. AgNW 渗透网络拥有非常高的透明度, 和氧化铟锡 (ITO) 相比, 在近红外波长下透明度较高^[30], 另外, AgNW 交叉处较低的熔合温度可进一步降低导电网络的电阻. 截至目前, 已经报道了很多基于 AgNW 制备的高性能透明可拉伸电极.

通过喷涂、真空抽滤-转移、压铸等方式将 AgNW 从溶液中沉积到弹性基底表面^[14,31,32], 已经成为制备 AgNW 透明电极的常用方法. Kim 等^[14] 利用聚氨酯 (PUU) 来增强 AgNW 和 PDMS 的黏附性, 制备了性能稳定的可拉伸透明电极, 通过强脉冲光照射来固定 AgNW 之间的结点, 进一步增加电极稳定性. 基于 AgNW-PUU-PDMS 复合物制备的柔性透明电极 (图 1(a)), 透明度可以达到 85% 左右, 在 50% 的拉伸应变下电阻增加 2.3 倍 (图 1(b)). AgNW 网络除了以一种薄膜的形式附着在聚合物基底上面之外, 还可以嵌入到聚合物基质内^[33,34], 解决了 AgNW 表面粗糙导致涂层不均匀的问题. Yu 等^[33] 将 AgNW 网络嵌入到交联的丙烯酸酯基质内, 制备了 AgNW-聚合物电极. 该电极的表面粗糙度少于 5 nm, 而且展现了非常高的透明度和电导率, 用于制备发光二极管. 随后, Yun 等^[34] 将 AgNW 网络嵌入到聚 (丙烯酸叔丁

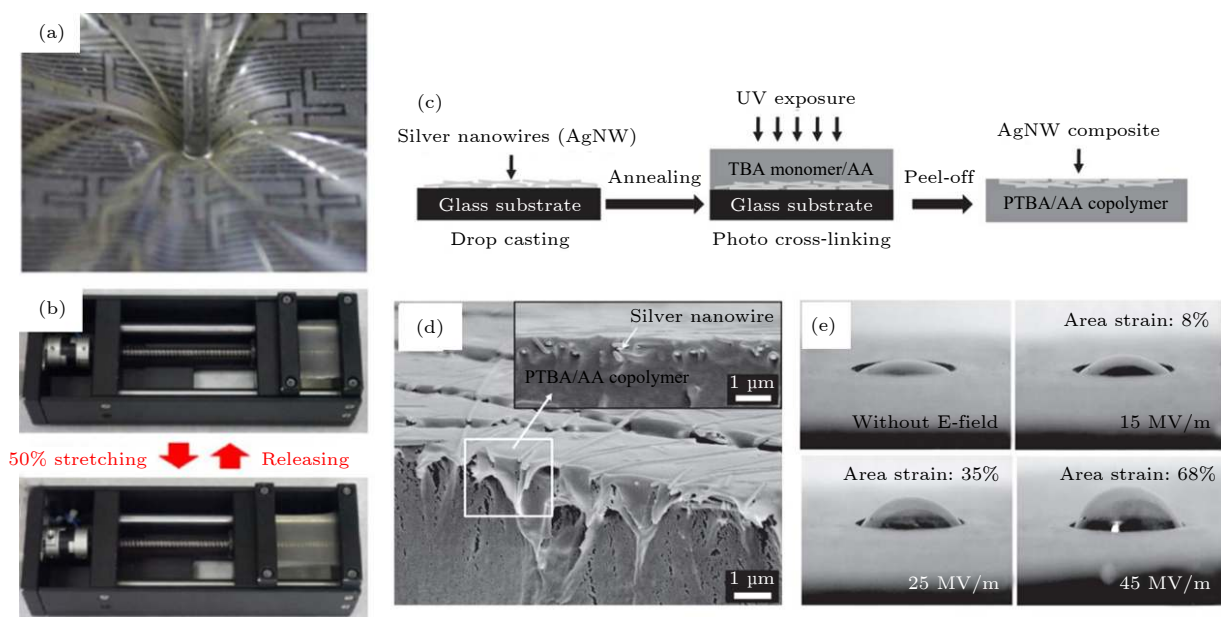


图 1 (a) AgNW-PUU-PDMS 薄膜被玻璃棒挤压的光学照片; (b) AgNW-PUU-PDMS 薄膜放置在拉伸装置上以及拉伸 50% 应变的光学照片^[14]; (c) AgNW-poly(TBA-co-AA) 复合物的制备过程; (d) AgNW-poly(TBA-co-AA) 复合物的截面扫描电镜 (SEM) 图; (e) AgNW-poly(TBA-co-AA) 复合物热驱动的示意图, 展示了 68% 的面积变化^[34]

Fig. 1. (a) Stretched area created by pressing AgNW-PUU-PDMS (silver nanowires-polyurethane-urea poly(dimethylsiloxane)) film with the end of a glass rod; (b) photographs of sample mounted on a stretching tester and sample after 50% increase in film length^[14]; (c) schematic illustration of the fabrication process of AgNW-polymer composites; (d) scanning electron microscope (SEM) image of the conductive cross-section surface of a AgNW-poly(TBA-co-AA) (poly(tert-butylacrylate-co-acrylic acid)) composite; (e) photographs of deformed circular active area of actuator in response to electric fields with different amplitude^[34].

酯-丙烯酸)(TBA-co-AA) 内, 制备过程如图 1(c) 所示. AgNW-(poly(TBA-co-AA)) 复合物片层电阻低于 $10 \Omega/\text{sq}$, 在 140% 的拉伸应变下, 片层电阻约为 $10^2\text{--}10^3 \Omega/\text{sq}$, 将其用作焦耳加热器, 升温速率高达 $17 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$, 同时, 复合物薄膜发生面外驱动, 产生 68% 的面积应变 (图 1(e)).

虽然基于纳米银线制备的弹性导体拥有极高的电导率和透明度, 但是由于银在自然界中的含量极低, 价格较为昂贵, 不适合大规模制备. 相比之下, 铜纳米线不仅拥有与银相媲美的电导率, 而且价格较为便宜, 成为了制备柔性电极的理想候选材料. Han 等^[35] 利用等离子体焊接技术制备了基于铜纳米线渗透网络的透明可拉伸导体, 该方法的巧妙之处在于用激光照射铜纳米线渗透网络, 借助等离子体效应在纳米线结点处产生的热量进行结点焊接, 如此一来, 不仅增加了纳米线之间的连接强度而且降低了接触电阻, 大大提高了渗透网络的电导率. 另外, 由于该过程是在低温条件下进行的, 而且激光扫描的速度很快 ($>100 \text{ mm}/\text{s}$), 因此, 铜纳米线的氧化是非常少的, 这是传统的热处理方法 (整体加热) 不可能实现的. 将等离子体焊接的

铜纳米线渗透网络附着在弹性基底上, 进行弯曲、折叠、拉伸等各种机械变形, 导体都能保持很好的电学稳定性.

2.2 基于金属纳米片制备的共混型弹性导体

金属纳米片, 如银片、金片、Mxene 等, 具有出色的电导率和优异的机械性能, 也被用于弹性电极的制备, 并取得了显著的效果. Matsuhisa 等^[36] 将银纳米粒子原位还原成纳米银片, 制备了高度拉伸的、可打印的弹性导体, 起始电导率为 $6168 \text{ S}/\text{cm}$, 当拉伸至 400%, 电导率仍能保持在 $935 \text{ S}/\text{cm}$. Li 等^[37] 和 Guo 等^[38] 基于银片填充的有机硅橡胶分别制备了可拉伸天线和电子皮肤 (图 2). 通过进一步将银片整合到聚硼硅氧烷和聚二甲基硅氧烷双交联的聚合物基质中得到了自愈的、高黏性的导电复合凝胶^[39]. 除了银片之外, 金 (Au) 在导电性和长期稳定性方面也具有优异的性能, 是制备可拉伸电极的理想材料. Moon 等^[40] 和 Shin 等^[41] 在 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 含四氯金酸氢和 L-精氨酸的水溶液中合成 Au 纳米片, 与橡胶基底复合后展现了大形变下稳定的电学性能, 可以将其用于制备可拉伸晶体管.

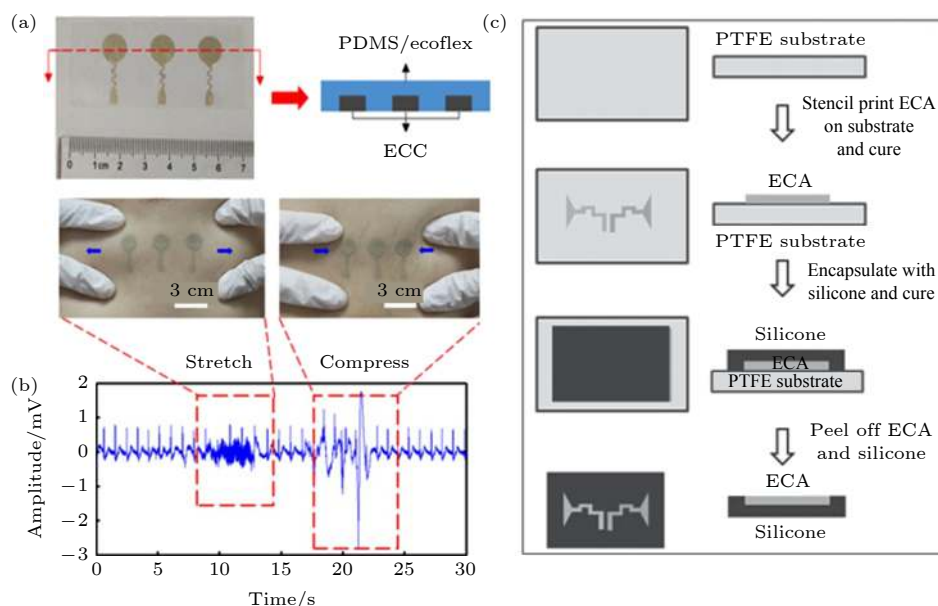


图 2 (a) 银片/橡胶复合物的光学照片和示意图; (b) 导电复合物作为皮肤电极检测皮肤拉伸压缩时的心电信号, 插图描述了拉伸和压缩时电极-皮肤界面的保形接触^[38]; (c) 由模板印刷工艺制备可拉伸天线的示意图^[37]

Fig. 2. (a) Optical photographs and schematic illustration of the formation process of Ag-PDMS/Ecoflex; (b) effect of skin deformation on electrocardiogram signals collected by electrically conductive composites electrode. The insets show the conformal contact at the skin-electrode interface during compression and stretch^[38]; (c) stencil printing process to fabricate a stretchable antenna^[37].

2.3 基于 Mxene 制备的共混型弹性导体

Mxene, 一种新型二维纳米材料, 分子式为 $M_{n+1}X_nT_x$, 其中 M 是一种过渡金属, X 为碳或氮, T_x 表示表面官能化, Mxene 通过从 Max 相选择性地蚀刻掉 A 族 (通常为 IIIA 和 IVA 族元素) 层而制备. Mxene 的电导率在 6000—8000 S/cm 之间, 拥有亲水性的表面和良好的机械稳定性, 这种独一无二的性质使得 Mxene 成为制备柔性电极的理想材料.

Yue 等^[42] 采用简单的浸涂方法制备了 Mxene 海绵, 用作压阻式传感器时, 展现了较宽的检测范围 (147—442 kPa⁻¹)、快速的响应时间 (138 ms) 和优异的耐久性 (>10000 次). Shang 等^[43] 利用包含氧化石墨烯和乙二胺的 Mxene 水溶液通过自组装的方法制备了 Mxene 水凝胶 (图 3(a)), 根据干燥方式的不同, Mxene 水凝胶可以转换成具有两种不同形态和微结构的块状 Mxene: 疏松排列的 3D Mxene 泡沫和致密排列的 3D Mxene 干凝胶 (图 3(b) 和图 3(c)). 当用作超级电容器时, 如图 3(c) 所示, 3D Mxene 水凝胶展现出了比 2D 的 MXene /氧化石墨烯杂化膜和 MXene 膜更高的电容和速率性能, 在 5 A/g 的电流密度下, 可以产生 370 F/g 的超高电容.

2.4 基于液态金属制备的共混型弹性导体

液态金属可看作由正离子流体和自由电子气组成的混合物, 是一种可流动液体的不定型金属. 由于具有高的电导率和热导率以及大的可变形性, 液态金属常被用作一种导电填料. 当液态金属与弹性体混合后, 液态金属倾向于破裂成微小液滴^[44], 在形变过程中, 微滴能随着弹性基质一起发生变形, 在大应变下保持较高的电导率. 另外, 液态金属也可以通过转移裂纹的传播来增强复合物的韧性^[45]. 因此, 基于液态金属制备的弹性导体往往能同时实现大应变和高电导率. 目前为止, 已经报道了很多关于液态金属制备的弹性导体.

Markvicka 等^[46] 基于镓铟合金 (EGaIn, 包括 75% 的镓和 25% 的铟) 制备了软的、可以高度变形的弹性导体 (图 4(a)), 拉伸至 50% 的应变, 电阻变化小于 10%; 同时, 复合物还展现出了对机械损伤的坚韧性. 当导体受到破坏时, 悬浮在弹性机体内的液态金属破裂成微滴, 重组形成新的导电路径. 根据这一性质可以用作自修复的软体机器人, 如图 4(b) 所示, 文中使用的软致动器由嵌入在热敏胶带中的形状记忆合金线组成, 通过焦耳加热致动, 图 4(c) 展示了机器人被破坏后的运动过程. Yun 等^[47] 报道了一种由 EGaIn 微滴和金属磁性

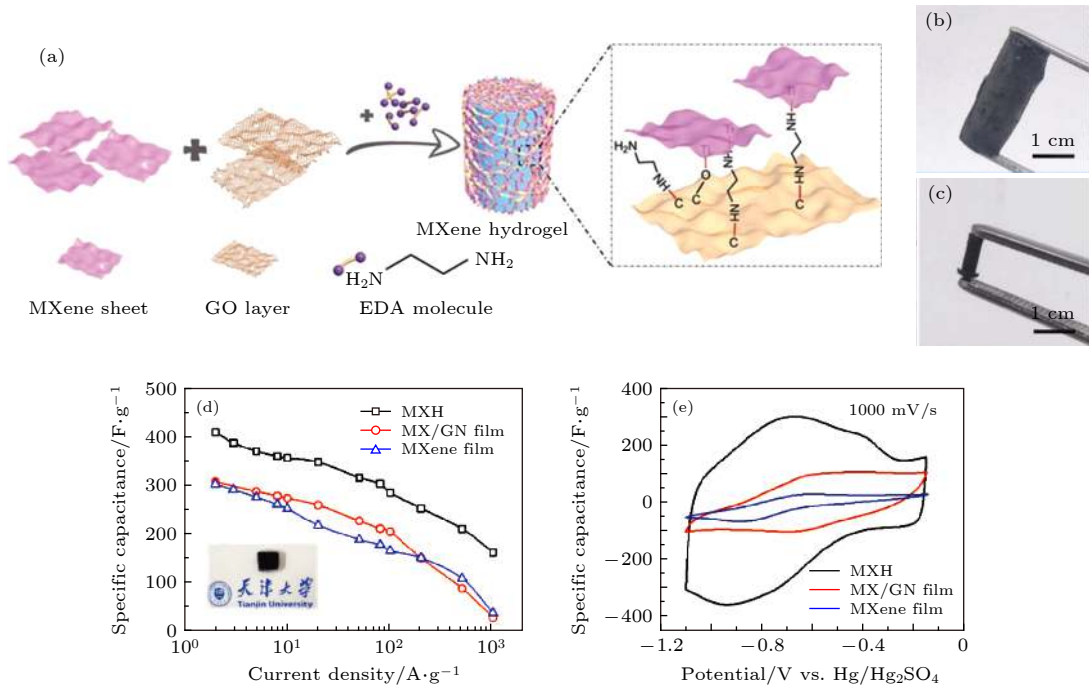


图 3 (a) Mxene 水凝胶制备过程示意图; (b), (c) 3D Mxene 泡沫和 3D Mxene 干凝胶的光学图片; (d) Mxene 水凝胶, Mxene /氧化石墨烯杂化膜和 Mxene 膜在电流密度 0.2—1000 A/g 的速率性能; (e) 在 1000 mV/s 下的循环伏安图^[43]

Fig. 3. (a) Schematic illustration of the formation process of MXene hydrogel; (b), (c) optical photographs of the 3D MXene foam and 3D MXene xerogel; (d) rate performance of the the Mxene hydrogel, Mxene/ reduced graphene oxide film, and MXene film electrodes at current densities ranging from 0.2 to 1000 A/g; (e) cyclic voltammety profiles collected at 1000 mV/s^[43].

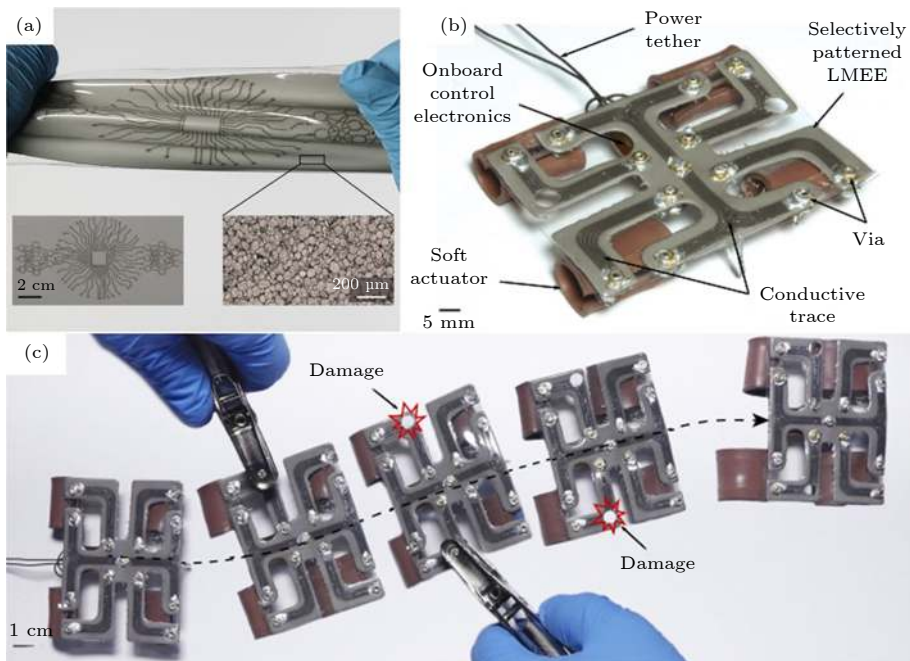


图 4 (a) 带有内部导电路径的液态金属复合物被拉伸和加捻的光学照片, 左边的插图展示了未变形的液态金属复合物, 右边的插图为复合物被拉伸 50% 的光学照片; (b) 自修复的软体机器人; (c) 从软机器人的自上而下视图穿越平滑地形的电影帧序列^[46]

Fig. 4. (a) A liquid metal (LM)-elastomer composite being stretched and twisted with an intricate design of electrically conductive traces. The lower left inset shows the undeformed sample and lower right inset is an optical micrograph showing the LM microdroplets in the elastomer at $\phi = 50\%$; (b) a soft quadruped with autonomously self-healing soft-matter electronics; (c) movie frame sequence from the top-down view of the soft robot traversing smooth terrain^[46].

微粒填充的磁流变弹性体 (LMMRE), 相比于其他弹性体, LMMRE 在自然状态下电阻呈现最大值, 当进行机械变形后 (如压缩、拉伸), 电阻急剧下降 (图 5(b)), 具有正压电效应, 可以用作传感器 (图 5(c)). 对于使用不规则镍金属颗粒填料的 LMMRE, 通过施加小于 0.2 的应变, 其电阻率可以降低到初始值的百万分之一, 具有 7.88×10^7 的高压电系数. 另外, 这种复合物还拥有很高的热导率, 可以作为加热装置使用. 图 5(d) 描述了 LMMRE 薄膜作为压敏性智能加热装置的应用, 该装置可以通过抓握施加压力来调节温度.

2.5 基于石墨烯制备的共混型弹性导体

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料, 具有电子迁移率高、化学稳定性和热稳定性高、比表面积大、机械强度高、接触电阻低等特点 [48,49], 已被广泛应用于制备电化学传感器、生物传感器, 场效应晶体管等一些柔性电子器件 [50,51]. 在与其他导电材料复合后, 比如银、CNT 等, 其导电性和热稳定性将进一步得到提高, 大大拓宽了在柔性电子领域的应用.

Won 等 [52] 基于化学气相沉积 (CVD) 法制备了可拉伸的石墨烯-聚对苯二甲酸乙二醇酯

(Graphene-PET) 透明电极, 在 30% 的拉伸应变下电阻变化小于 5%, 在触摸面板和太阳能电池的制备中具有潜在的应用价值. Mu 等 [53] 使用具有多级褶皱结构的石墨烯凸起相对放置用作传感器阵列制备了电子皮肤. 将石墨烯和金属纳米线混合来制备高性能的柔性透明电极是一个很好的方法. Woo 等 [27] 利用石墨烯来固定 AgNW 之间的结点以降低 AgNW 之间的迟滞, 从而获得了高透明 (94%)、高电导率 ($33 \Omega/\text{sq}$) 的柔性 Graphene-AgNW 电极 (图 6(a)), 在 100% 的拉伸应变下, 电阻变化小于 10%, 弯曲至 27% 的应变, 电阻变化忽略不计 (图 6(b) 和图 6(c)). 图 6(d)—图 6(f) 描述了 Graphene-AgNW 电极结合无机发光二极管作为单像素隐形眼镜显示器的应用.

2.6 基于 CNT 制备的共混型弹性导体

CNT 是由一个或几个石墨烯片层卷曲而成的纳米级空心同轴圆管, 层间距离约为 0.34 nm, 直径在 2—20 nm 之间, 长度可以达到几米长, 如此高的长径比使碳纳米管具有非常好的柔性, 可以形成大孔径的渗透网络, 增加可见光的透过率. 另外, 碳纳米管拥有非常高的机械强度 (杨氏模量约为 1 TPa, 拉伸模量为 140 GPa) [54] 和电导率 ($1 \times 10^8 \text{ S/m}$) [55,56].

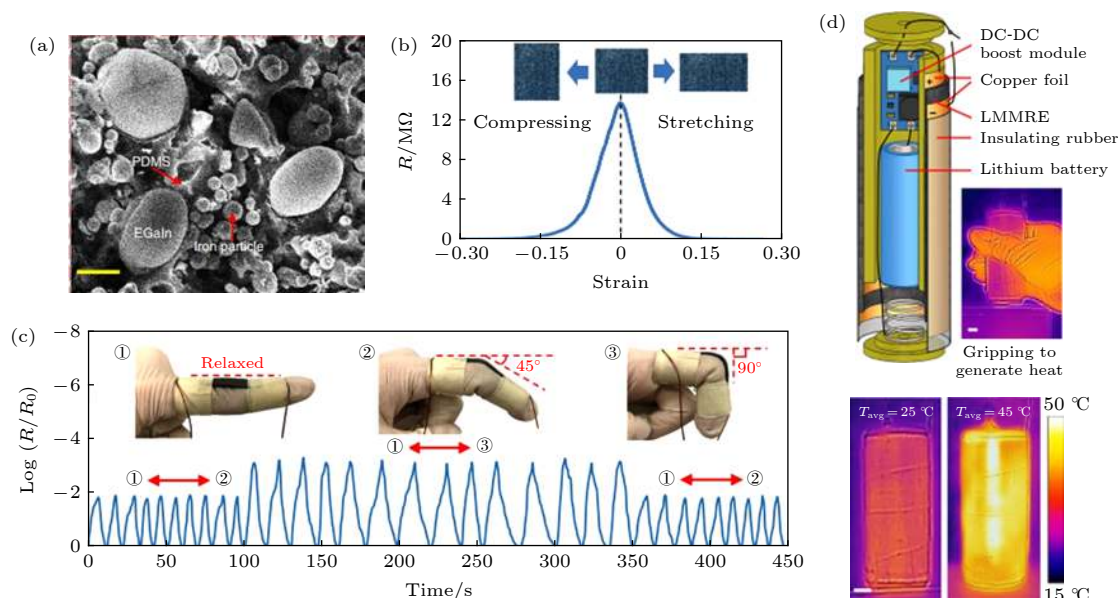


图 5 (a) 磁流变弹性体的 SEM 图, 标尺为 $10 \mu\text{m}$; (b) LMMRE 电阻与应变的关系; (c) LMMRE 作为传感器监测手指运动过程中的电阻变化; (d) 手持式加热装置的分解示意图和红外热图像, 标尺为 1 cm [47]

Fig. 5. (a) SEM images of the liquid metal-filled magnetorheological elastomer (LMMRE). Scale bars are $10 \mu\text{m}$; (b) resistance-strain curve of the LMMRE; (c) resistance-strain curve of the LMMRE as a sensor. Inset are finger with different gestures; (d) exploded schematics and thermal images of the hand-held heating column. Scale bars are 1 cm [47].

而且, 碳纳米管可以以相对较低的成本进行大规模生产. 因此, 碳纳米管作为一种导电填料用来制备柔性电极引起了学术界和工业界的广泛兴趣. 基于碳纳米管制备的弹性导体主要分为碳纳米管/弹性体复合物, 碳纳米管薄膜以及碳纳米管纤维这三种类型, 下面分别介绍在这几个方面取得的成就.

Sekitani 等^[19]将单壁碳纳米管 (SWNT) 均匀分散到氟橡胶中, 制备了可打印的弹性导体 (图 7(a)), 从 SEM(图 7(b)) 中可以看到, SWNT 在氟橡胶中形成了互联的大孔径导电网络. SWNT/氟橡胶复合物具有高电导率和大拉伸性 (分别为 100 S/m 和 100%), 将其用于制备柔性发光二极管, 在 50% 的拉伸应变下, 亮度保持稳定. Lee 等^[57]将 CNT 卓越的机械强度和透过率与 AgNW 高的电导率相结合制备了多级结构的 CNT/AgNW 复合物, 展现了 93% 的透过率、460% 的拉伸性, 以及较高的电导率 (片层电阻仅为 24—27 Ω/sq), 与只含有 AgNW 的导电复合物相比, 在相同的拉伸应变下, 表现出了较低的电阻变化 (图 7(c) 和图 7(d)).

利用取向度较高的 CNT 阵列来制备 CNT 导电复合物也是一种有效途径^[58–61]. Zhang 等^[58]将 CNT 薄膜嵌入到 PDMS 中制备了可拉伸的透明导体, 图 8(a) 展示了从 CNT 森林中拉出的 CNT 薄膜具有良好的取向性, 从图 8(b) 可以看出, CNT-PDMS 复合物在第二次拉伸至 120% 应变的过程中, 电阻变化非常稳定. Liu 等^[59]使用交叉排列的 CNT 薄膜制备了不同取向的弹性导体, 排列方式如图 8(c) 所示. 这种交叉排列的 CNT 薄膜在电学性能上具有各向同性, 在机械性能上具有各向异性. 将其与 PDMS 复合, 在 30% 的拉伸应变下循环 200 次, 电阻增加 1.15 倍 (图 8(e)). 另外, CNT 纤维拥有与单根 CNT 相同的机电性能, 也被用来制备弹性导体. CNT 纤维可以通过对 CNT 束的连续干纺或湿纺来制备. Kim 等^[60]使用分层的 CNT 纤维制备了灵敏的可穿戴的多模式电容式传感器, 如图 8(f) 所示, 这种电容式传感器能感应多种外部刺激, 如触觉、温度、湿度以及生物学变量等. 作为触觉传感器使用时能检测到 0.4 Pa 的压力, 响应时间仅为 68 ms, 非常灵敏.

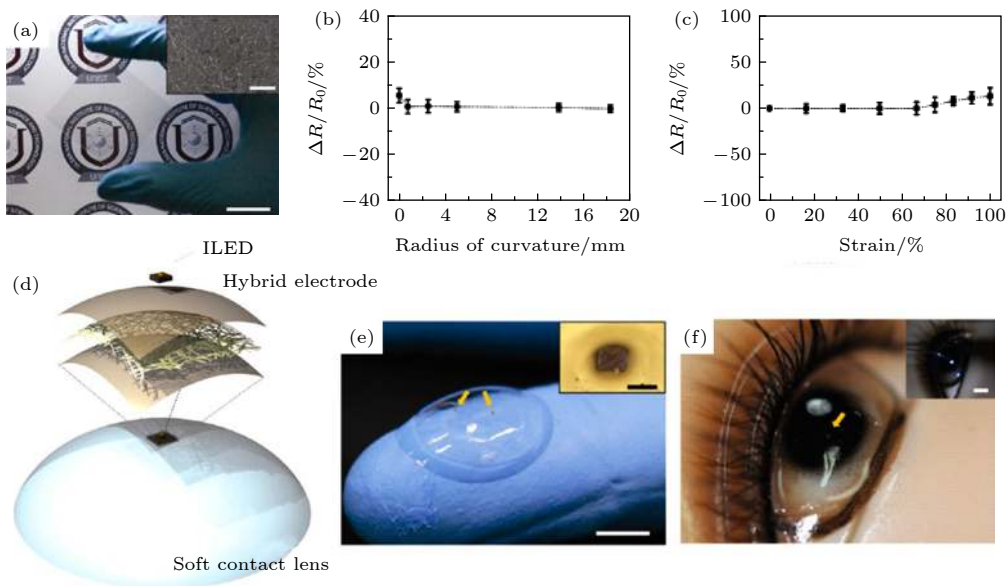


图 6 (a) Graphene-AgNW 薄膜在 PET 基底上的实物照片, 标尺为 2 cm, 插图为复合物的 SEM 图, 标尺为 5 μm ; Graphene-AgNW-PDMS 在弯曲 (b)、拉伸 (c) 过程中的电阻变化; (d) 单像素隐形眼镜显示器的示意图; (e) 隐形眼镜装置的实物照片, 标尺为 5 mm, 插图为混合电极和隐形眼镜表面略微凹陷的无机发光二极管的光学显微图像, 标尺为 300 μm ; (f) 人体模型眼睛上的无机发光二极管混合电极隐形眼镜装置的照片, 标尺为 5 mm^[27]

Fig. 6. (a) Photograph of graphene-AgNW hybrid film on a polyethylene terephthalate (PET) substrate. The scale bar indicates 2 cm. The inset shows a SEM image of this hybrid (scale bar: 5 μm); (b), (c) relative difference in resistance as a function of radius of curvature and tensile strain; (d) schematic illustration of the device layout; (e) photograph of the contact lens device (scale bar: 5 mm). (Inset: optical microscopic image of slightly sunken inorganic light-emitting diode (ILED) on the surface of hybrid electrode and contact lens. Scale bar is 300 μm); (f) a photograph of the ILED-hybrid electrode-contact lens device on an eye of a mannequin. Scale bar is 5 mm^[27].

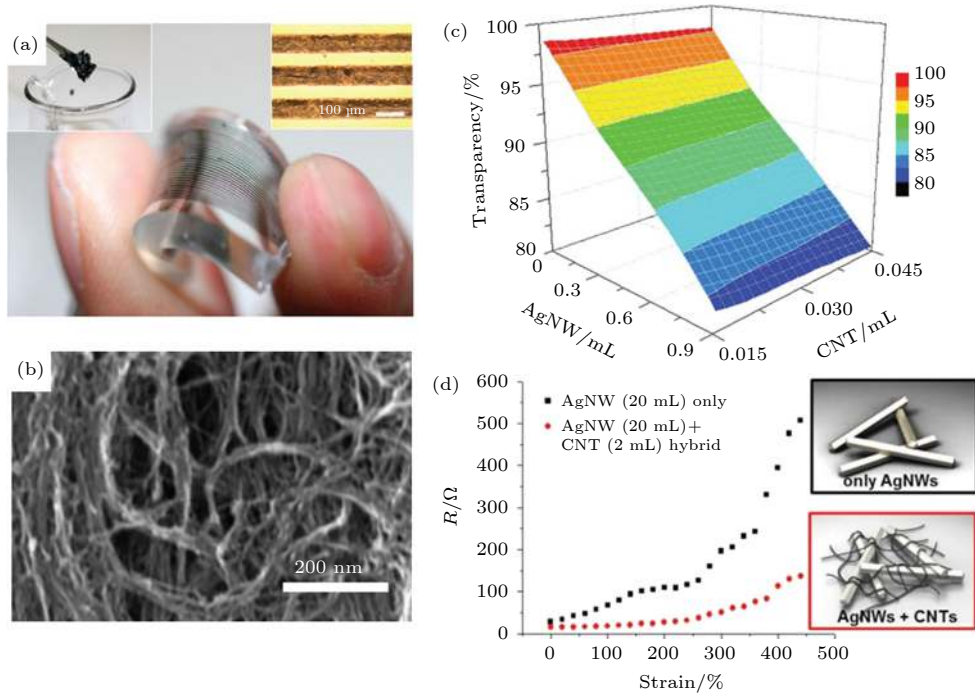


图 7 (a) 在 PDMS 上印刷弹性导体, 左插图显示 SWNT 呈浓稠糊状, 右插图为线宽为 100 μm 的印刷弹性导体的显微镜照片; (b) SWNT 复合物的 SEM 图像^[19]; (c) CNT/AgNW 纳米复合物中 AgNW 和 CNT 含量与透明度的关系; (d) CNT/AgNW 纳米复合物与只含有 AgNW 的复合物在拉伸过程中的电阻变化^[57]

Fig. 7. (a) Printed elastic conductors on a PDMS sheet. The insets show single walled carbon nanotubes (SWNTs) dispersed in paste and a micrograph of printed elastic conductors with a line width of 100 μm ; (b) SEM image of the elastic conductor^[19]; (c) surface plot of transparency for various AgNW and carbon nanotubes (CNT) concentration; (d) stretchability comparison of AgNW only percolation network and hierarchical multiscale AgNW/CNT hybrid nanocomposite^[57].

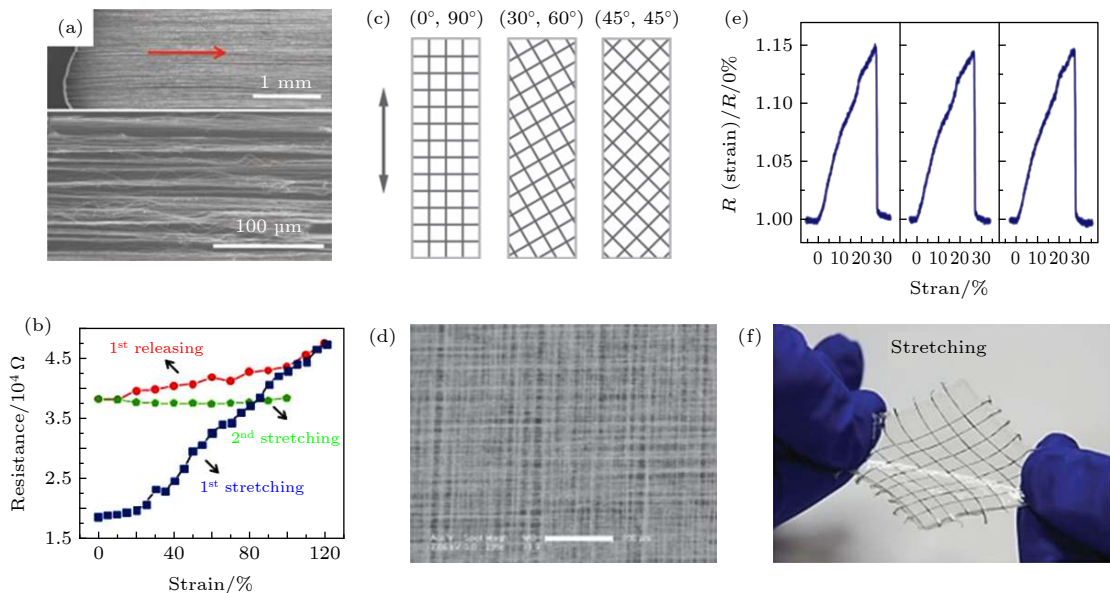


图 8 (a) 从 CNT 森林中拉出的取向 CNT 薄膜的 SEM 图, 箭头代表拉伸方向; (b) CNT-PDMS 薄膜在第一次、第二次拉伸-释放过程中的电阻变化^[58]; (c) 三种 CNT 薄膜堆叠排列的示意图; (d) 两层 CNT 交叉排列的 SEM 图; (e) CNT 呈 (45°, 45°) 交叉排列的 CNT-PDMS 薄膜在第一次拉伸后的连续三次拉伸 30% 的电阻变化^[59]; (f) 由 CNT 纤维制备的电子皮肤在拉伸状态的光学照片^[60]

Fig. 8. (a) SEM images of CNT ribbons directly drawn from CNT forest (arrow shows the drawing direction), and magnified CNT ribbons; (b) resistance of a CNT/PDMS film as a function of tensile strains in the 1st stretching, 1st releasing and 2nd stretching cycles^[58]; (c) illustration of strips of cross-stacked films with three typical directions; (d) SEM image of a 2-layer cross-stacked CNT film; (e) change of resistance of a (45°, 45°) SACNT/PDMS film during three sequential stretch processes after the first stretch process^[59]; (f) photographs of a fully fabricated e-skin device under stretching conditions^[60].

2.7 基于导电聚合物制备的弹性导体

导电聚合物不仅可以通过对分子结构的调控来改变机械性能和电学性能,而且还方便加工,成为制备弹性导体的又一候选物.聚(3,4-乙炔二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)拥有非常高的电导率(1000 S/m)和杨氏模量(>2 GPa),其光学透过性与ITO相似,已经成为最常用的导电聚合物之一^[62,63].它可以通过在聚合物溶液中使用极性溶剂、表面活性剂和离子液体等来控制溶剂干燥过程中的聚合物形态,从而改善电学和机械性能^[64,65].

Kim等^[66]通过掺入非挥发性表面活性剂Triton X-100来改变PEDOT:PSS的纳米结构和黏弹性,增强PEDOT:PSS的拉伸性.将改进的PEDOT:PSS涂于金属电路上(PEDOT:PSS可以固化金属层上的裂纹),保护金属层在严重的机械变形下不受破坏,维持稳定的电导率.Wang等^[67]通过向PEDOT薄膜中引入离子增强剂(STEC)来增加薄膜的结晶度(图9(a)和图9(b)),以此提高复合物的电导率和拉伸性.从图9(c)可以看到,

加入离子增强剂的PEDOT薄膜的拉伸性提高了近60倍;图9(d)描述了拉伸过程中电导率的变化,可以看到,PEDOT薄膜在100%的拉伸应变下仍具有410000 S/m的电导率.

尽管基于共混法制备的本体弹性导体已经取得了巨大的进步,但是由于缺乏合理的内部结构设计以及导电填料是不可拉伸的,导致导电路径在拉伸过程中断开,造成电阻的急剧增加,限制了在柔性电子中的应用.为此,科学家们在此基础上引入了结构设计,在弹性导体的导电层或者基底上创建了可拉伸的结构,从而保证了在变形过程中导电层的连续,维持稳定的机电性能.

3 基于结构设计制备的弹性导体

自然界中的一些几何结构,如褶皱结构、网型结构以及螺旋形结构等,当受到外部应力时,都能通过改变自身的形状来承担部分应变,从而保护其结构的完整性.科学家利用这一原理,在弹性导体中引入这类可拉伸性的结构,大大提高了导体在形变下的电学稳定性.

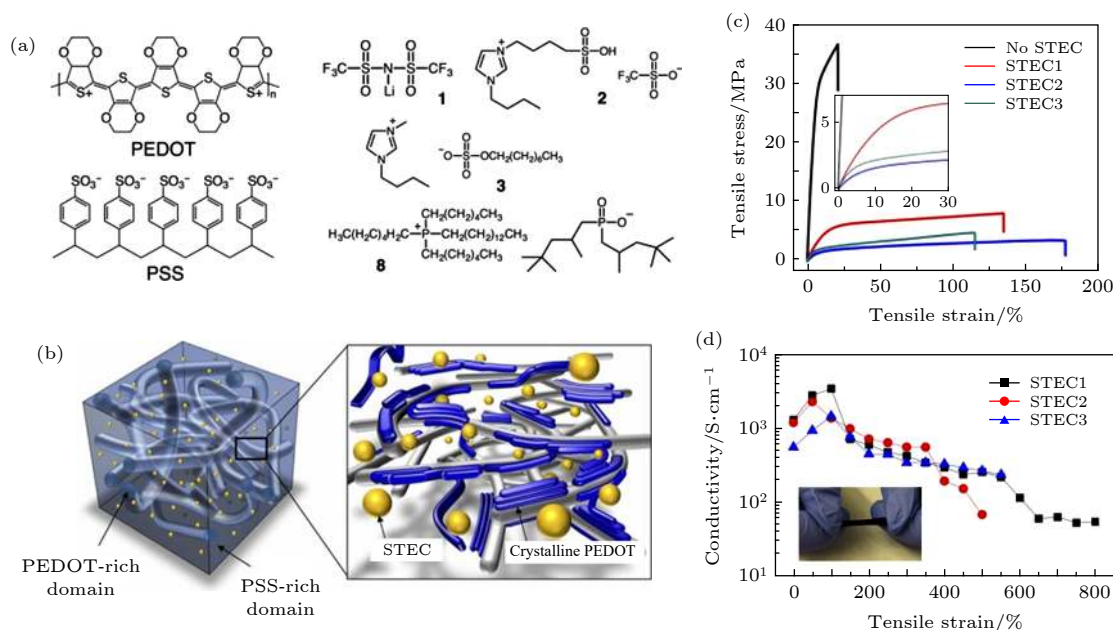


图9 (a) PEDOT:PSS和离子增强剂的分子结构式;(b) PEDOT:PSS薄膜加入STEC后的示意图;(c) PEDOT/STEC薄膜的应力应变曲线;(d)加入不同离子增强剂的PEDOT:PSS复合物在拉伸过程中的电导率变化,插图为PEDOT/STEC薄膜在拉伸状态下的照片^[67]

Fig. 9. (a) Chemical structures of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and representative ionic additives-assisted stretchability and electrical conductivity (STEC) enhancers; (b) schematic diagram representing the morphology of a stretchable PEDOT film with STEC enhancers; (c) stress/strain of freestanding PEDOT/STEC films; (d) conductivity under various strains for PEDOT with different STEC enhancers. Inset: photograph showing a freestanding PEDOT/STEC film being stretched^[67].

3.1 具有褶皱结构的弹性导体

使用“褶皱结构”可以获得具有稳定电阻的弹性导体, 褶皱在拉伸过程中的展开赋予了弹性导体极大的拉伸性, 同时也保证了导电网络的连续性, 稳定电阻. 面外褶皱结构主要是通过将导电层沉积到预拉伸的弹性基底上或者图案化的模板上来制备^[68-74]. 近年来, 基于碳纳米管、石墨烯以及纳米银线等新型纳米材料制备的褶皱型弹性导体已经取得了很大的进步.

例如, Chen 等^[68]利用机械刻蚀的方法制备了褶皱的 Graphene-PDMS 复合物, 光学透过率达到 75%, 拉伸性达到 40%(图 10(a)). Suh 等^[69]利用裂纹模板和快速低温烧结法制备了铜纳米粒子导电复合物, 图 10(b) 揭示了铜纳米粒子在 PET 薄膜上呈不规则网络排布, 从图 10(c) 可以得知, 在弯曲半径 1.04 mm 的状态下, 电阻变化 3%. Jang 等^[74]制备了具有高纵横比 (17—367) 的蛇纹石结构的 Ag-PDMS 弹性导体 (制备过程如图 11(a) 所示), 实现了高电导率和透明性的结合, 当片层电阻为 7.6 Ω/sq 时, 其透过率可以达到 90.5% (图 11(b)), 而且拉伸至应变 100%, 电阻变化小于 1/2

(图 11(c)).

通过弹性基底的预拉伸-释放构建面外褶皱结构也是制备弹性导体常用的方法. Liu 等^[70]利用取向碳纳米管薄膜自组装于大形变高分子弹性体氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物表面制成多级“褶皱结构”(图 12(a) 和图 12(b)), 实现应变大于 1000%, 电阻变化小于 5%. 通过进一步减小弹性体纤维的直径, 该课题组又制备了直径小至 40 μm 的弹性导电纤维, 电导率可以达到 194.7 S/m, 最大应变达到 800% (图 12(d))^[75]. 另外, 导电聚合物也能通过这种预拉伸-释放的方法形成褶皱结构. Seol 等^[76]将功能化的还原氧化石墨烯纳米片与 PEDOT:PSS 混合形成纳米复合物, 然后将其附在预拉伸的 PDMS 基底上, 得到的复合物在 550 nm 处有 86% 的透光率, 片层电阻约为 20 Ω/sq .

除了面外褶皱结构之外, 基于面内褶皱结构制备的弹性导体也被广泛研究. Zhu 和 Xu^[77]将 CNT 阵列直接沉积到没有预拉伸的 PDMS 基底上, 利用拉伸-释放过程 CNT 之间的相对滑移, 制备了褶皱的 CNT 网络, 如图 13(a) 和图 13(b) 所示, 在 120% 的拉伸应变下电阻增加 1.5 倍. Pyo 等^[78]通过压缩漂浮在水面上的 AgNW 渗透网络, 制备

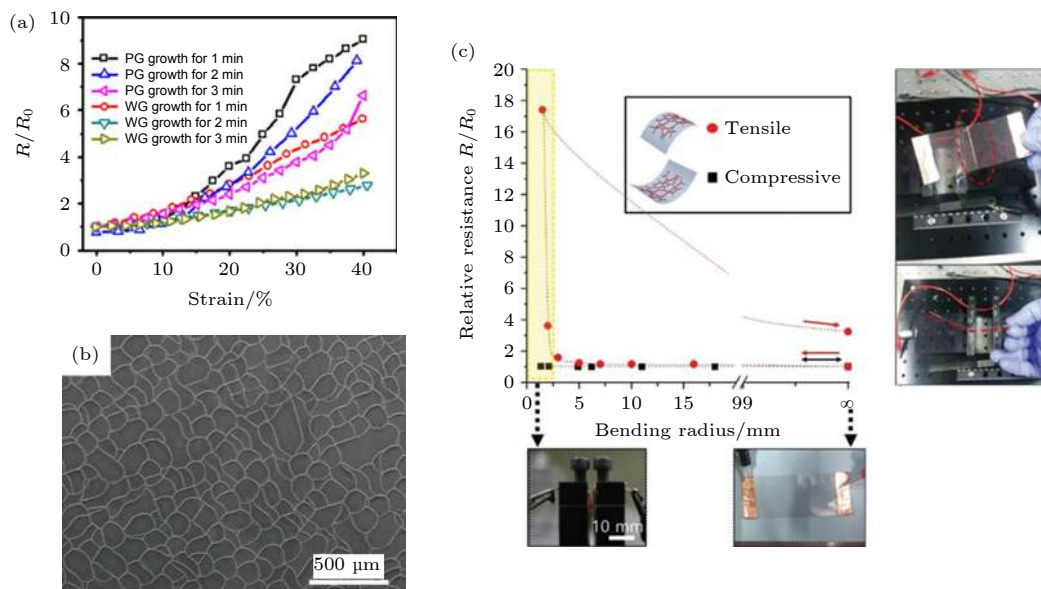


图 10 (a) 具有不同 CVD 沉积时间的聚乙烯醇 (PVA) 涂覆的平面和褶皱石墨烯片的电阻对拉伸应变的依赖性^[68]; (b) PET 薄膜上铜纳米粒子的 SEM 图; (c) 铜纳米粒子复合物在弯曲过程中的电阻变化, 下面插图展示了薄膜在最大最小弯曲半径下的状态, 右边插图展现了薄膜在折叠 (破坏) 状态下仍然导电^[69]

Fig. 10. (a) Dependency of resistance of the polyvinyl alcohol (PVA)-coated planar and wrinkled graphene sheets with different chemical vapor deposition (CVD) deposition times on the tensile strain^[68]; (b) SEM image of transferred Cu nanoparticle random network on a PET film; (c) resistance change against bending radius. Bottom inset pictures show the digital image at maximum and minimum bending radius. Right inset pictures show permanently damaged (folded) transparent conductor at maximum bending radius, yet electrically conductive^[69].

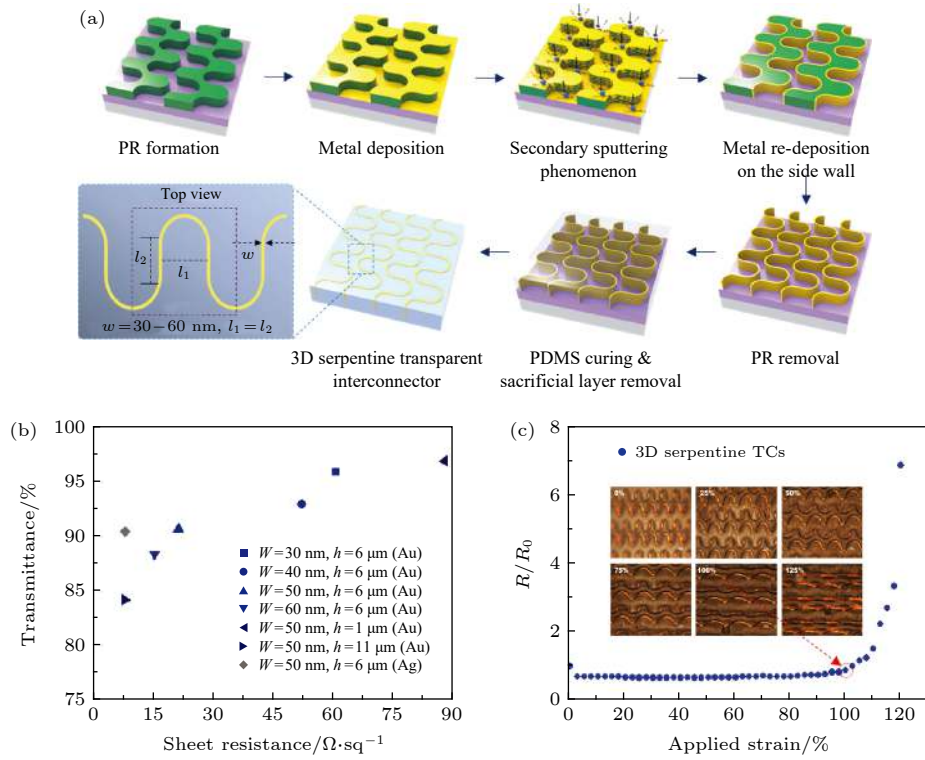


图 11 (a) 蛇纹石结构的 Ag-PDMS 弹性导体的制备过程; (b) 弹性导体透明度与片层电阻的关系; (c) Ag-PDMS 弹性导体在拉伸过程中的电阻变化^[74]

Fig. 11. (a) Fabrication of the serpentine transparent conductors; (b) the relationship between the transmittance and sheet resistance of the composites; (c) the resistance of composites plotted as a function of the applied strain percentage^[74].

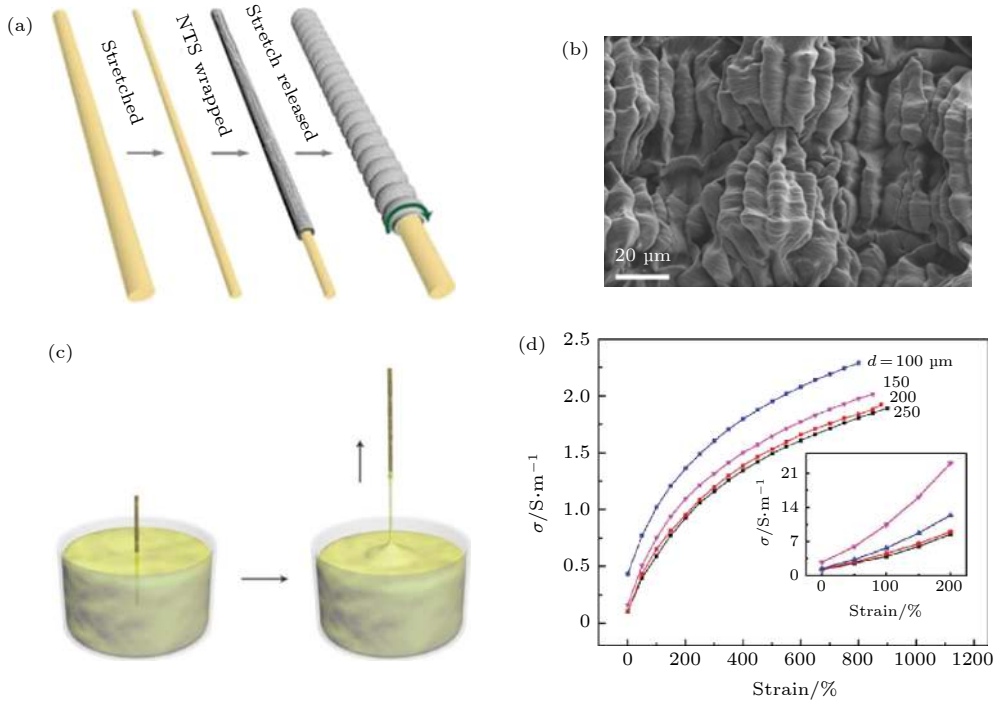


图 12 (a) NTS_m@fiber 制备过程示意图; (b) SEM 图展现了施加 100% 应变时 NTS₁₈₀@fiber 的多级褶皱^[70]; (c) 熔融-拉丝法制微米级纤维的示意图; (d) 纤维拉伸过程中的电导率变化 (插图为小应变下的电导率变化)^[75]

Fig. 12. (a) Steps in the fabrication of an NTS_m@fiber; (b) SEM images showing long- and short-period buckles for an NTS₁₈₀@fiber at 100% applied strain ^[70]; (c) schematic illustration of the melt-draw method used for the preparation of micrometer-size rubber fibers; (d) fiber electrical conductivity versus applied strain (with an inset for small applied strains)^[75].

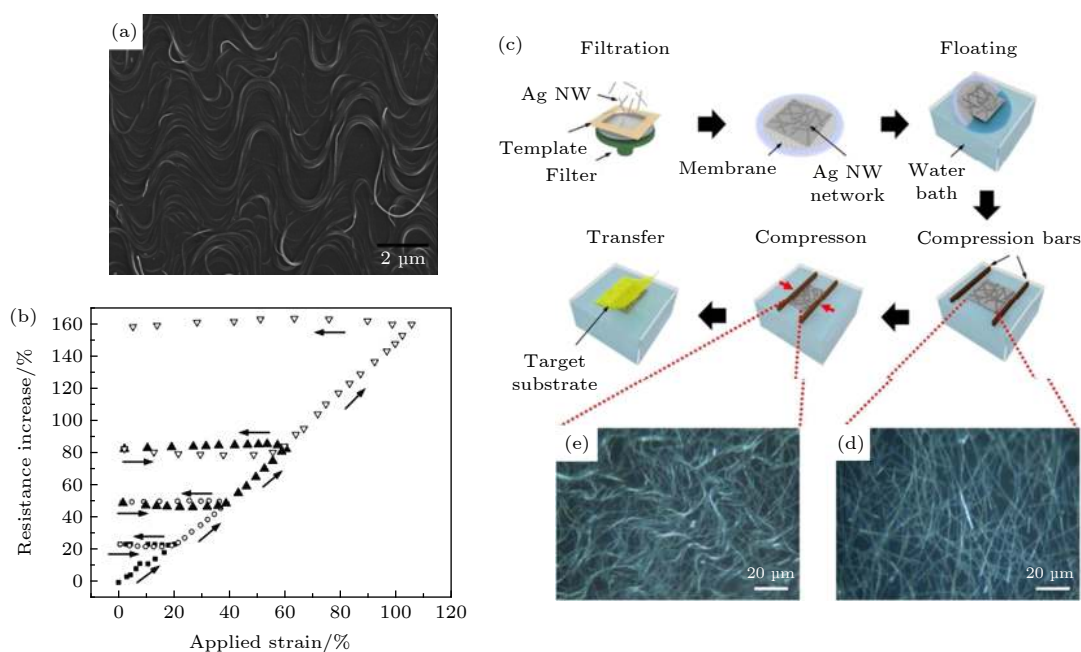


图 13 (a) 面内褶皱的 CNT 的 SEM 图; (b) CNT-PDMS 在拉伸过程中的电阻变化^[77]; (c) 褶皱的 AgNW 网络透明电极的制备过程示意图; (d), (e) 水面漂浮的 AgNW 网络压缩前后的光学显微镜图^[78]

Fig. 13. (a) SEM image showing the lateral buckling of CNTs; (b) resistance change of a typical CNT-PDMS film as a function of applied strain^[77]; (c) schematic for the preparation of AgNW networks with wavy configurations; (d), (e) optical microscope images of AgNW networks floated on water (d) before and (e) after compression^[78].

了褶皱结构的透明电极 (图 13(c)), 拉伸至 30% 的应变, 电阻增加 2 倍. SEM 图描述了压缩前后漂浮在水面上的 AgNW 网络的形态变化. Jin 等^[79] 将沉积上金 (Au) 的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 纳米纤维网络转移到双向预拉伸的 PDMS 基底上, 得到了褶皱的 Au/PVP-PDMS 透明弹性导体, 相比于直的 Au/PVP 纳米纤维网络结构, 该导体具有较大的拉伸应变 (140%), 在 20% 的拉伸应变下循环 1000 次, 电阻变化小于 7%.

3.2 具有螺旋结构的弹性导体

电话线、弹簧等这种螺旋结构, 也被引入到弹性导体中以增加拉伸性. Rojas 等^[80] 利用光刻工艺制造微米级螺旋形结构金属弹簧, 用来连接弹性电路中的硅原件, 实现了较大形变下的电阻稳定. Zhang 等^[81] 使用碳纳米管薄膜呈一定角度对橡胶纤维进行螺旋缠绕, 利用螺旋弹簧结构, 拉伸应变 700% 范围内电阻增加 670%.

3.3 基于纳米模具制备网型结构弹性导体

由纳米模具制备的弹性导体具有明显的结构特征: 完全互联的导电纳米线以及由纳米线形成的

大孔结构. 这种结构导致纳米线之间的接触下降, 导电率高, 另外还可以提高可见光的透过率, 因此, 纳米模具已经成为制备弹性导体的一种常用方法^[82–87].

Jang 等^[83] 使用阳极氧化铝模板和金属溅射方法制备了二维有序排列的蜂窝型弹性导体, 展示了较高的导电率 ($70 \Omega/\text{sq}$) 和透明度 (70%); Hong 等^[84] 在柔性基底上选择性激光烧结纳米粒子油墨制备了透明金属网格导体, 这种金属网格结构具有超强的稳定性, 在弯曲、折叠等机械变形下, 结构仍保持原状, 不会被破坏; 在弯曲半径 15 mm 下循环 5000 次, 电阻变化 3%; Xu 等^[85] 利用裂纹模板制备了柔性矩形 Ag 网络薄膜, 具有出色的机械强度和可控的光电性能 (在 91% 的透射率下电阻为 $2.0 \Omega/\text{sq}$), 引入电致变色层 WO_3 , 展现了超快的切换时间 (漂白/着色的时间为 0.25/0.18 s), 可用于柔性显示器. Wang 等^[86] 制备不同取向的 AgNW-PVA 纤维电极, 制备过程如图 14(a)–(c) 所示. 对于任意取向的 AgNW 纤维电极来说, 拉伸至 100% 的应变电阻变化 10%, 用作自供电传感器, 响应时间为 70 ms, 在触觉和触摸板技术中具有较大的应用潜力.

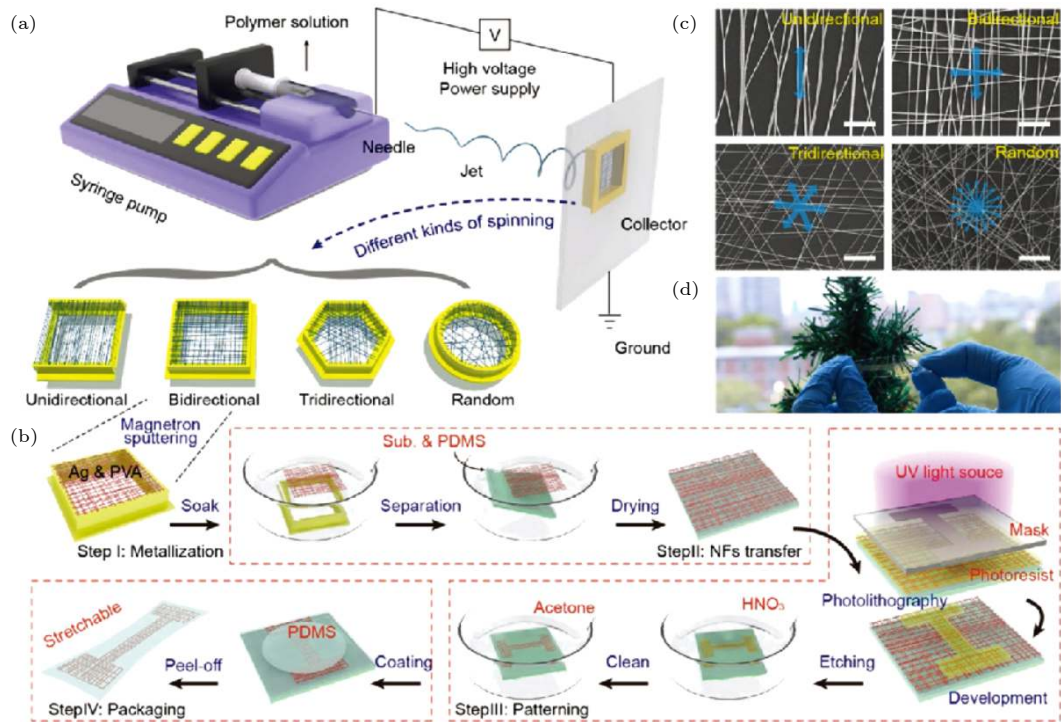


图 14 (a) 使用不同收集器制备不同取向的 PVA 纤维的示意图; (b) 图案化电极的工艺流程图, 包括金属化、纳米纤维转移、图案化和包装; (c) 不同取向 PVA 纤维的 SEM, 标尺为 10 μm ; (d) 柔性 AgNWs 电极的光学照片^[86]

Fig. 14. (a) Schematic illustration of the electrospinning with different collectors to obtain various PVA NFs with controlled fiber orientation; (b) technological flow chart of the patterned electrode, including metallization, nanofibers (NFs) transfer, patterning, and packaging; (c) SEM images of different oriented PVA NFs. Scale bar is 10 μm ; (d) optical photographs of a fabricated stretchable transparent AgNWs electrode^[86].

基于结构设计制备的弹性导体拥有非常好的拉伸性和稳定的机电性能, 但是这种类型的导体也存在明显的缺点^[9]. 一方面, 实现褶皱、网型等结构, 需要用到预拉伸、光刻等技术, 操作过程复杂, 大规模制备较为困难; 而且褶皱结构可能会增加光的散射, 导致透过率降低, 同时, 带有褶皱结构的弹性导体可能会出现粗糙的表面, 当集成到设备中时会导致短路; 另一方面, 双层结构的弹性导体整体电导率低, 结构分布不均匀, 在需要整体结构的应用中如电磁屏蔽、吸波等方面受到限制.

4 三维弹性导体

由互联的导电材料制备的三维可拉伸导体, 具有相当高的机械耐久性, 其特定的 3D 几何结构能够通过形状变形来承担部分应变, 并在一定程度上保持电路路径的连续性. 与薄膜状的导体相比, 三维的可拉伸导体展现了高的电导率和拉伸性.

4.1 气凝胶

气凝胶因其优异的机电性能, 柔性好, 电导率

高, 且具有整体均一的三维结构, 已经吸引了众多研究者的目光. 常见的气凝胶有单壁碳纳米管气凝胶、铜纳米线气凝胶以及银纳米线气凝胶等. 气凝胶的出现代表着三维弹性导体的诞生, 在一些需要整体结构的应用中发挥了极大的作用, 比如吸波、电磁屏蔽等.

单壁碳纳米管气凝胶, 通过分散的单壁碳纳米管水性凝胶在临界干燥点干燥产生, 质量非常轻, 单壁碳纳米管彼此之间通过范德华引力相互连接. 单壁碳纳米管气凝胶的电导率和透过率可以通过 SWNT 的取向和孔径大小进行调节. Kim 等^[88] 制备的单壁碳纳米管气凝胶具有很高的电导率 (70—108 S/m), 拉伸至 100% 的应变电阻变 14%, 3 μm 厚的单壁碳纳米管气凝胶光学透过率可以达到 93%. 万鹏博课题组^[89] 基于功能化的 SWNT, PVA 和聚多巴胺 (PDA) 制备混合网络水凝胶, 展现了超高的自愈性和黏性, 作为可穿戴传感器使用时与无线发射器耦合来监测人类活动. 钟林鑫课题组^[90] 制备的碳纳米管-还原氧化石墨烯-纤维素纤维 (CNT-rGO-CNF) 气凝胶展现了超高的可压缩

性 (95%), 卓越的弹性以及超强的灵敏度, 将其用作压敏传感器, 可以检测到 0.875 Pa 的压力 (图 15(a)). 除了碳材料的气凝胶之外, 金属纳米线气凝胶也被用来制备弹性导体. 程文龙课题组 [91] 利用冷冻干燥法制备了铜纳米线 (CuNW)-PVA 气凝胶, 其中, PVA 用来增加复合物的机械强度和弹性, 将 CuNW-PVA 气凝胶嵌入到 PDMS 后, 所能达到的最大拉伸应变为 60%, 在此应变下循环 1000 次, 电阻增加 19.5%(图 15(b) 和图 15(c)).

4.2 导电水凝胶

水凝胶中的聚合物网络使其呈固体状, 而水相则使载体快速扩散, 起到传输离子的作用. 导电水凝胶具有高可拉伸性, 超高的透明度以及良好的生物相容性等优点, 加之制备过程简单, 已经吸引了众多研究者的目光, 被广泛应用于生物传感器、驱动器以及柔性电子器件等 [92–95].

Yang 和 Yuan [92] 利用琼脂 (Agar) 和聚丙烯酰胺 (PAM) 在紫外灯的照射下制备了透明的可拉伸的双网络水凝胶 (图 16(a)), 锂离子 (Li^+) 作为

导电离子, 得到的双网络离子型水凝胶具有显著的拉伸性 (1600%), 超高的拉伸/压缩强度 (0.22 MPa/3.5 MPa) 以及良好的韧性 (2.2 MJ/m³). 另外, 它还表现出了很高的拉伸灵敏度, 在拉伸应变为 1100% 时, 影响因子为 1.8(图 16(b)), 可以用作可穿戴传感器. Deng 等 [93] 合成了纳米粘土-多壁碳纳米管-N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM/L/CNT) 导电纳米复合物水凝胶, 显示出良好的导电性 (表面电导率为 0.17 S/m), 快速的自我修复和黏合性能, 以及超强的柔性和可拉伸性 (1000%), 另外, 它对近红外光表现出了超高的灵敏度 (红外光照射, 电阻变化 2%—4%). 图 16(c) 描述了 PNIPAM/L/CNT 复合物水凝胶作为智能应变传感器的应用, 随着手指、脉搏跳动, 其电阻发生相应的变化, 而且具有良好的重复性. Wu 等 [87] 利用聚乙烯醇和羟丙基纤维素纤维 (HAP) 制备了 PVA-HAP 复合凝胶, 将其浸泡到氯化钠溶液中生成的导电离子凝胶具有优异的机电性能, 拉伸性达到 985%, 导电率达到 3.4 S/m. 除了水凝胶之外, 有机凝胶也可用于制备弹性导体 [96,97]. Kayser 和 Lipomi [96]

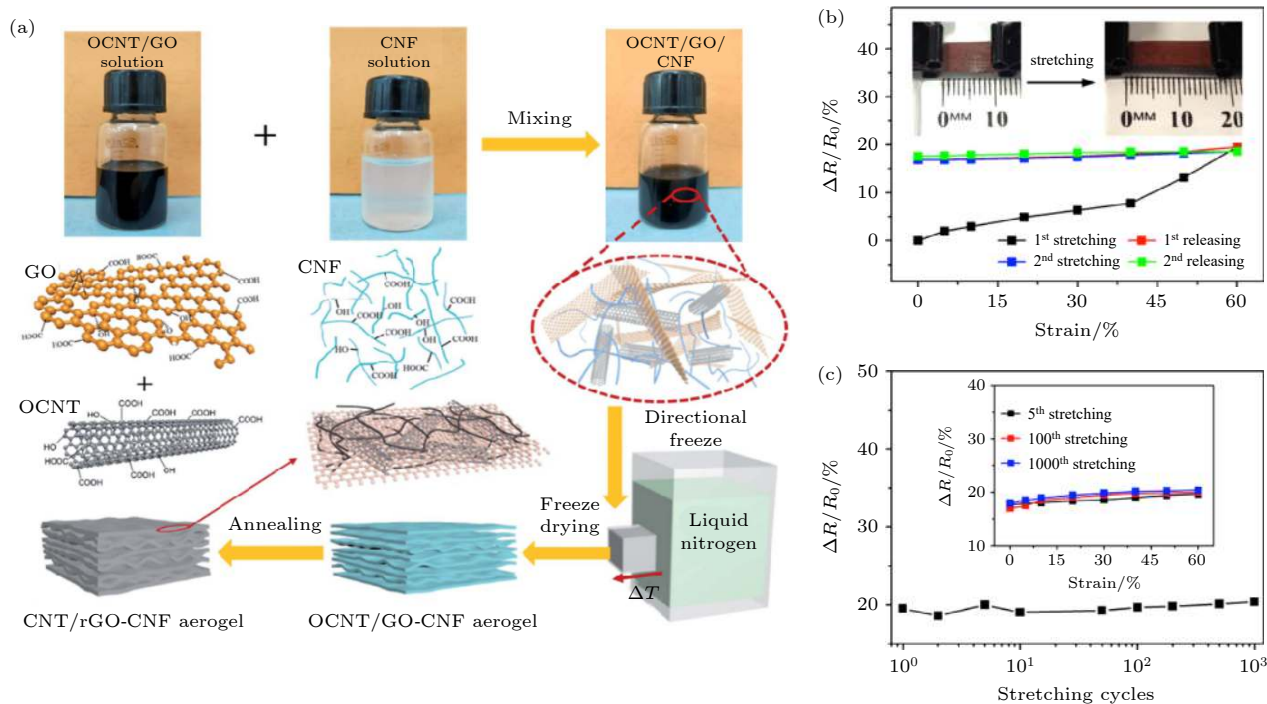


图 15 (a) CNT-rGO-CNF 气凝胶的制备过程示意图 [90]; (b) CuNW-PVA 气凝胶在第一次和第二次拉伸-释放 60% 应变过程中的电阻变化; (c) CuNW-PVA 气凝胶在拉伸应变 60% 下循环 1000 次的电阻变化, 插图为拉伸至 60% 应变 5 次、100 次、1000 次的电阻变化 [91]

Fig. 15. (a) Schematic illustration of the fabrication of the CNT/rGO/CNF (carbon nanotubes-reduced graphene oxide-cellulose fibers) aerogel [90]; (b) variation of the resistance of the copper nanowires-polyvinyl alcohol (CuNW-PVA) as a function of tensile strain up to 60% in the first two stretch-release cycles; (c) variation of the resistance of the CuNW-PVA as a function of stretching cycles at a strain of 60%. The inset showed the resistance changes for the 5th, 100th, and 1000th stretching cycles, respectively [91].

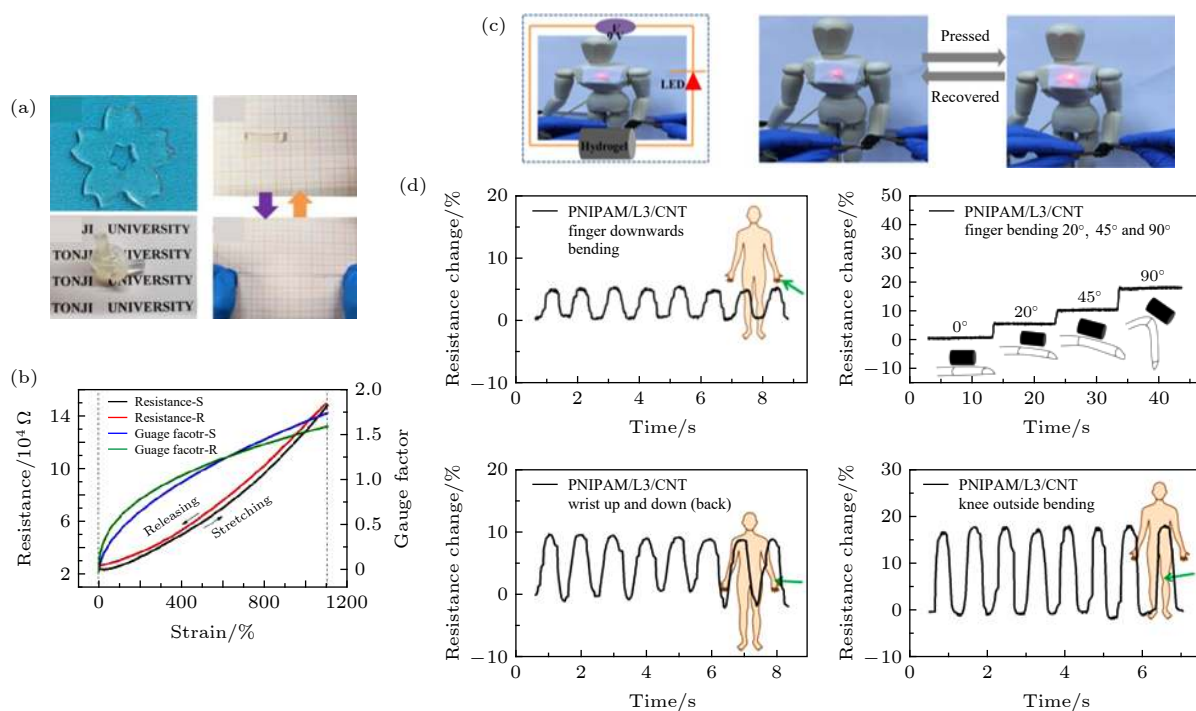


图 16 (a) Agar-PAM 双网络水凝胶呈花瓣状、打结及拉伸状态下的光学照片; (b) Agar-PAM 双网络水凝胶作为传感器在拉伸-释放过程中的电阻和影响因子变化^[92]; (c) 在人体模型上自粘水凝胶后, 通过 LED 灯演示人体模型上的水凝胶传感器; (d) PNIPAM/L/CNT 水凝胶作为应变传感器的应用, 在不同部位电阻呈现可重复的规律性变化^[93]

Fig. 16. (a) Photograph of transparent flower-shaped, knotting and stretching Agar-PAM (polyacrylamide) hydrogel; (b) resistance change and gauge factor variations of the Agar-PAM hydrogel as sensors on applied tension^[92]; (c) demonstration of hydrogels as sensor on a wooden mannequin and pressure-dependent conductivity by LED bulb after the hydrogels self-adhered on a wooden mannequin model; (d) the application of (poly-N-isopropylacrylamide) PNIPAM/L/CNT hydrogel as a strain sensor, showing repeatable regular resistance changes in different parts^[93].

利用乙二醇作为有机溶剂, PEDOT:PSS 作为导电成分, 制备了导电有机凝胶, 当 PEDOT:PSS 含量为 9.06% 时, 凝胶的电阻为 $133 \Omega/\text{cm}$, 拉伸至 50% 的应变, 电阻变化小于 10%, 用作柔性发光二极管中的电气互联。

4.3 基于三维多孔弹性体制备的弹性导体

相对于薄膜状的材料来说, 3D 多孔的材料能够在拉伸过程中通过孔的变形承担更多的应变以提高拉伸性。因此, 将 3D 多孔的弹性体与导电材料复合成为制备可拉伸导体的一种有效方法, 目前, 已经在这方面做了很多工作。

Park 等^[12] 团队利用大型相位掩膜和近距离纳米图案设计了 3D 几何结构, 并以此为模板制备了 3D 多孔的 PDMS 骨架, 这样的三维网形结构使得拉伸性和断裂应变与薄膜状的 PDMS 相比分别提高了 62% 和 225%; 与液态金属结合后形成的导体在拉伸应变大于 200% 时, 仍能保持超高的电导率 (约 2410000 S/m)。另外, 3D 多孔的弹性基

质骨架也可以通过泡沫镍和 3D 打印技术来实现。例如, Chen 等^[13] 利用泡沫镍作为模板制备了 CNT/rGO-PDMS 的 3D 可拉伸导体 (图 17(a)), 该导体在较低含量的纳米填料下拥有较高的电导率 (27 S/m , 2 wt.% CNTs/graphene), 在拉伸应变小于 50% 的范围内, 电导率变化小于 20% (图 17(b))。然而, 由于泡沫镍的蚀刻会造成多孔 PDMS 基底的损坏, 所以在一定程度上限制了导体变形的程度。为此, Duan 等^[98] 又利用 3D 打印技术制备了错层和对齐的 CNT/rGO-PDMS 导体, 拉伸性增加至 100%, 电导率变化约为 20%, 图 17(c) 描述了 CNT/rGO-PDMS 导体作为可拉伸的电气互联的应用。虽然这种以 3D 多孔材料作为弹性基质制备可拉伸导体取得了显著的进步, 但是由于制备过程较为复杂, 且成本太高, 因此并不适合大规模制备。

商业化的聚氨酯海绵因具有连续的大孔结构和一定的拉伸性, 且价格又比较便宜, 被广泛地用作三维多孔弹性基底^[99-102]。Ge 等^[101] 通过浸泡法制备了三维多孔互联的双网络 PUS-AgNW-PDMS

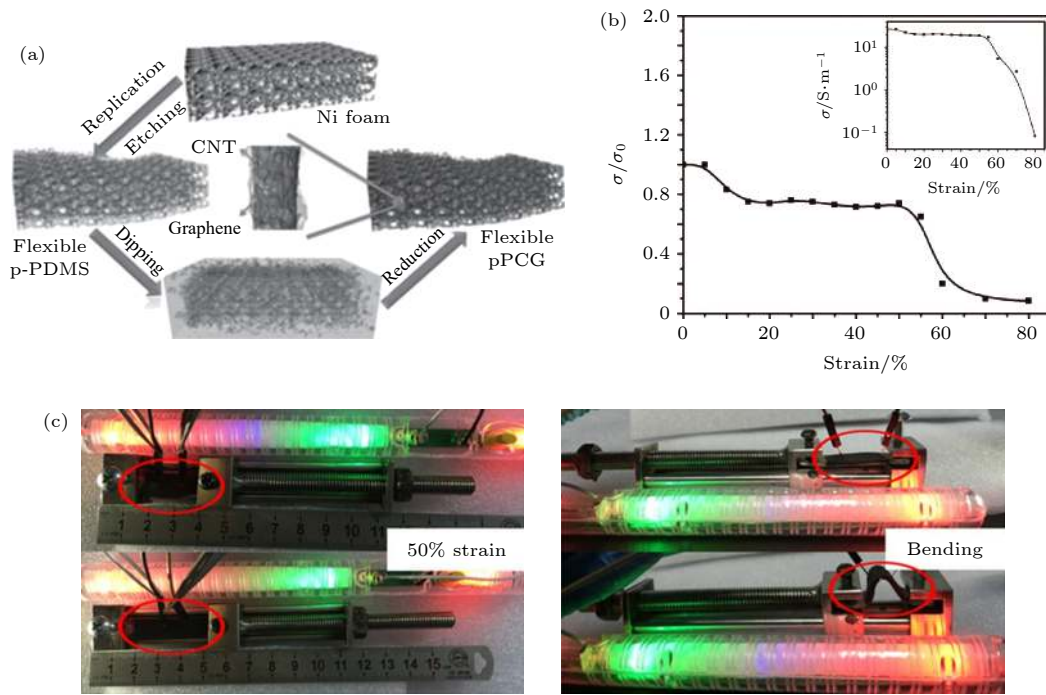


图 17 (a) 制备 CNT/rGO-PDMS 复合物的示意图; (b) CNT/rGO-PDMS 复合物在拉伸过程中的电导率变化, 插图为 2 wt.% CNT/rGO 的复合物在不同拉伸应变下对应的电导率^[13]; (c) CNT/rGO-PDMS 导体作为电气互联连接 LED 灯, 在拉伸弯曲过程中 LED 灯亮度不变^[98]

Fig. 17. (a) Schematic illustration of the CNT/rGO-PDMS preparation; (b) conductivity of the composite as a function of tensile strain, inset curve shows the electrical conductivity of the CNT/rGO-PDMS with 2 wt.% graphene/CNT loading under stretching^[13]; (c) the brightness of LED lamps depending on the strains and bends^[98].

导电复合物 (图 18(a)), 在 100% 的拉伸应变下电阻变化约为 160%; Yu 等^[102] 将不同的金属沉积到化学修饰的聚氨酯海绵上, PDMS 封装后, 拉伸至 40% 电阻增加 2 倍. 这种 3D 导电网络制备过程较为简单, 可以规模化制备, 但是由于生成的导体缺乏合理的内部结构设计, 导致在形变过程中电阻变化较大, 一定程度上限制了在柔性电子中的应用. He 等^[103] 通过单壁碳纳米管在预拉伸的聚丙烯酸泡沫 (PP) 上自组装形成连续的导电层, 随后释放预应变, 得到了褶皱的三维导电网络. 拉伸过程中, 由于褶皱的展开和泡孔的变形, 导电层保持连续, 从而稳定了电阻 (图 18(b)), 在 70% 的拉伸应变下, 电阻仅增加 2.0%, 相比以往的 3D 弹性导体, 性能得到了很大的提高 (图 18(c)).

总的来说, 三维弹性导体在制备方法和机电性能方面都得到了很大的提升, 且具有整体均一的结构, 在柔性电子方面的应用较为广泛. 但是, 它仍然具有一些局限性, 比如分辨率低以及在可拉伸电子设备中的集成较为困难等, 因此, 用一种简单低成本可规模化的方法制备出结构均一、高电导率、大形变、性能稳定的弹性导体仍是一个挑战.

5 可穿戴的电子设备

弹性导体的发展促进了柔性电子设备的出现, 比如可拉伸的电气互联、智能传感器、柔性二极管、可拉伸的晶体管以及加热器、电容器等. 本节将总结这方面的进步.

5.1 可拉伸的有机发光二极管 (OLED)

OLED 在电刺激下可以产生不同颜色的光, 在数字显示器和移动设备中应用广泛. 典型的 OLED 主要由阳极、中间有机复合电致发光层和阴极组成. 阳极和阴极在电压的驱动下分别向有源层注入空穴和电子, 空穴和电子复合后释放能量, 激发发射层产生光. 弹性导体作为电气互联连接刚性的电子器件, 被广泛地应用于可拉伸的发光二极管中. 与传统的刚性 LED 不同, 可拉伸 OLED 的每个元件都可以发生变形, 即在拉伸、弯曲、折叠状态下 OLED 都能正常工作. 这种性质使得 OLED 可以集成到任意的、甚至动态的表面上, 并且可以承受大的变形, 极大地扩展了其应用范围.

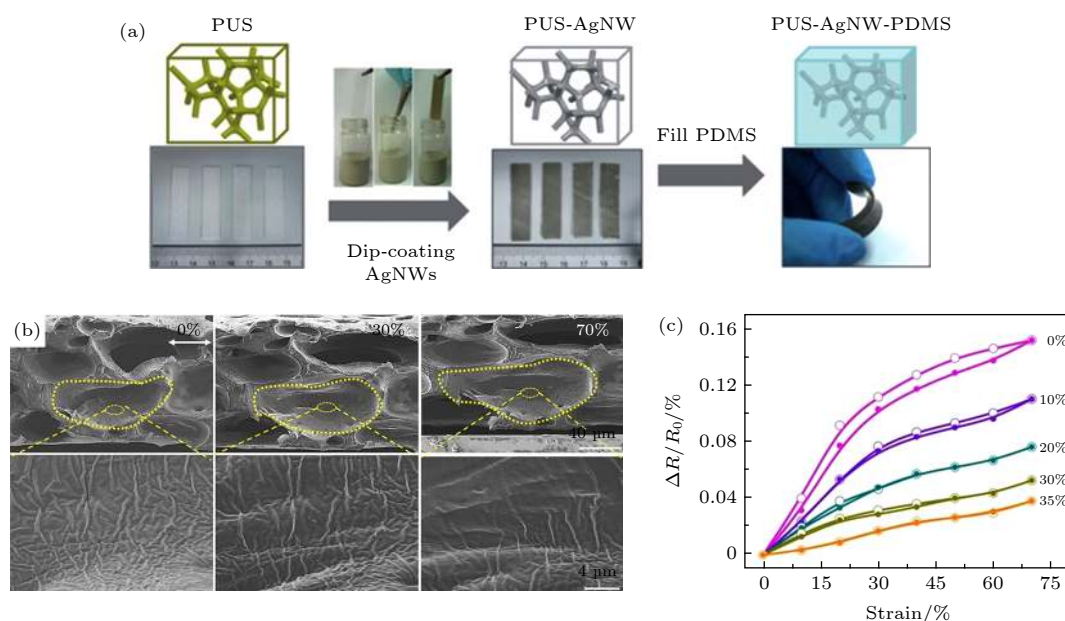


图 18 (a) PUS-AgNW-PDMS 双网络制备过程示意图^[101]; (b) 褶皱的 SWNT/PP 泡沫在拉伸过程中的 SEM 截面图; (c) 不同预应变的 SWNT/PP 泡沫在拉伸过程中的电阻变化^[25]

Fig. 18. (a) Fabrication procedure for PUS-AgNW-PDMS stretchable conductors^[101]; (b) SEM images for cross-sections of 35% biaxial pre-strain SWNT/PP (polypropylene foam) at applied strains; (c) resistance change as a function of applied strain for SWNT/PP with different biaxial fabrication strains^[25].

Liang 等^[25] 基于氧化石墨烯固定的纳米银线网络制备了可拉伸的 OLED. 如图 19(a) 所示, 在 GO-AgNW/PUA(聚氨酯丙烯酸酯) 基底上旋涂一层 PEDOT:PSS 层作为阳极, 来注入和传输空穴; 在另一面, 聚乙烯亚胺 (PEI)/GO-AgNW/PUA 作为阴极, PEI 作为电子传输层. 图 19(b) 揭示了 OLED 在拉伸至 130% 的应变下, 亮度保持不变, 并且在 40% 的应变下循环 100 次, 亮度仍然稳定. Woo 等^[27] 同样利用石墨烯和 AgNW 制备了透明的、高电导率的柔性 Graphene-AgNW 电极, 并将其与刚性的 OLED 一起整合到软眼镜片上, 得到了一种透视型隐形眼镜装置. Graphene-AgNW 混合电极透明和可拉伸的性质在刚性 OLED 与柔性、可变形的接触透镜基板之间提供了良好的电界面. 将此隐形眼镜戴在活兔眼上 5 h, 没有观察到活兔的任何异常行为; 将隐形眼镜取下来之后, 通电, 发现隐形眼镜上的 OLED 仍在发光. Larson 等^[104] 提出了一种电致发光材料, 能够在主动发光的同时进行大的单轴拉伸和表面积变化. 透明水凝胶 (聚丙烯酰胺-氯化锂)(PAM-LiCl) 电极层将硫化锌 (ZnS) 掺杂磷的介电弹性体层夹在中间, 形成薄橡胶片 (图 19(c)), 在变形时改变照度和电容. 这种新颖的装置可在接近 500% 的拉伸应变下发光 (图 19(d)), 满足可穿戴设备的变形要求.

5.2 可拉伸的场效应晶体管

FET 是数字逻辑系统中的关键组件, 用于控制电子设备的开/关状态. 典型的 FET 由六部分组成: 基底, 基底上的源极和漏极, 连接源极和漏极的半导体层, 以及被介电层隔开的半导体层顶部的栅极. 漏电极和源电极之间的电流由施加到栅电极的电压控制. 栅电极和源电极之间的强电场吸引或排斥源电极和漏电极之间的电荷载流子, 从而引起器件的高电流 (导通状态) 或低电流 (截止状态). 基于金属氧化物半导体的 FET 虽然表现出高的电荷载流子迁移率、高的开/关电流比 (ION/OFF)、高的跨导和低的工作电压, 但是这种 FET 是刚性的, 不能满足用于弯曲表面和可穿戴电子设备的变形要求.

通过将刚性的功能材料与波浪形导线相连或者使用本征可拉伸的材料和组件制备柔性晶体管, 已经取得了很大的进展. Liang 等^[105] 使用将丝网印刷的 AgNW 电极用作源极/漏极, SWNT 作为渠道材料, 聚氨酯-聚环氧乙烷共聚物作为介电层, AgNW/PUA 复合物作为栅极 (图 20(a)). 这种二极管具有 91.7% 的产率, $(33.8 \pm 3.7) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的平均迁移率, 将其缠绕在在 5 mm 直径的玻璃管上 1000 次, 电学性能没有任何损失. 图 20(b) 展示了 10×6 阵列的晶体管的实物照片. Xu 等^[106] 将

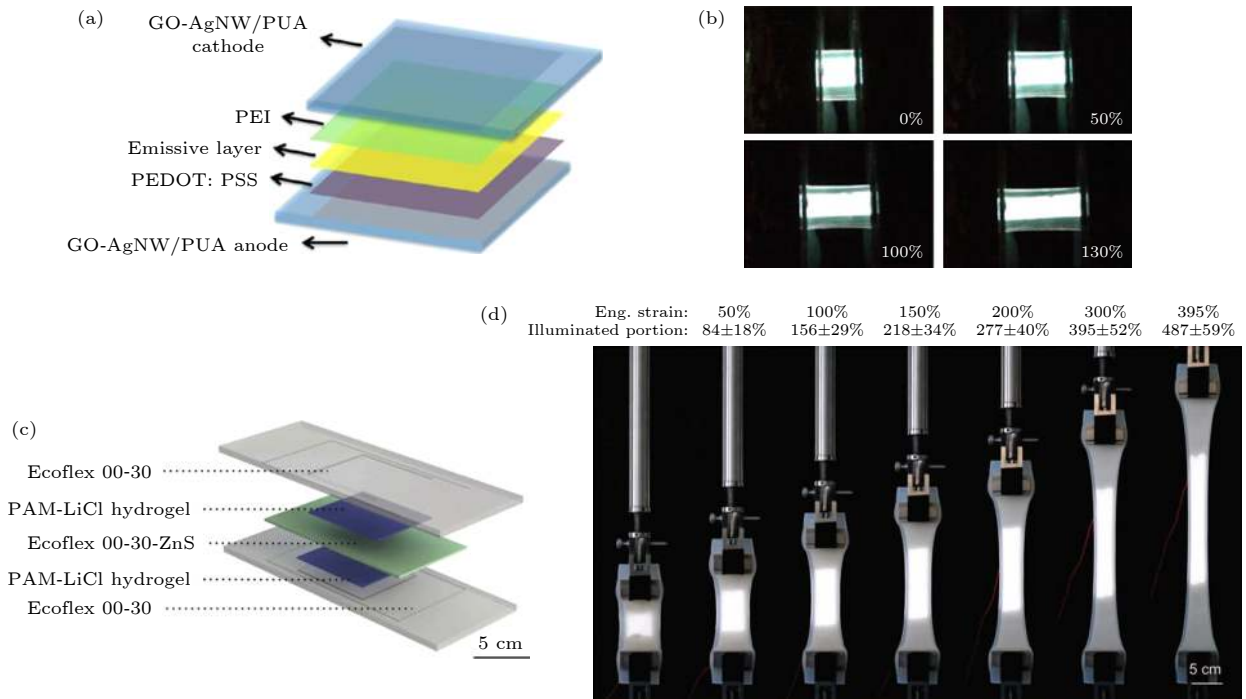


图 19 (a) 基于 GO-AgNW/PUA 制备的可拉伸 OLED 的结构示意图; (b) OLED 在不同拉伸应变下的光学照片^[25]; (c) 基于 PAM-LiCl 和 ZnS 制备的 OLED 的结构示意图; (d) OLED 在不同拉伸应变下的光学照片^[104]

Fig. 19. (a) Schematic drawing of a fully stretchable OLED using GO-AgNW/PUA composite electrode; (b) optical photographs of an OLED stretched to specified strains^[25]; (c) schematic drawing of OLED using PAM-LiCl-ZnS composite electrode; (d) optical photographs of an OLED stretched to specified strains^[104].

聚芴包裹的半导体单壁碳纳米管薄膜作为沟道, 柔性离子凝胶作为电介质, 以及褶皱的金属膜作为电极制备了柔性晶体管, 实现了大于 10^4 的出色开/关比, $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的场效应迁移率和小于 2 V 的低工作电压, 图 20(c) 展示了晶体管具有良好的柔性, 随织物一起拉伸至 30% 的应变, 性能保持不变. 这种柔性可拉伸的晶体管可以应用于可拉伸显示器、电子皮肤以及保型设备等.

5.3 柔性电容器

作为最重要的储能设备之一, 由双电层结构组成的超级电容器比由两个电极之间的电解间隙构成的传统电容器表现出更高的电容. 可拉伸电容器可以用于三维不规则表面, 与光电器件集成可以促进自供电柔性显示器和自供电柔性光电器件的制备. 制备柔性电容器的主要方法就是使用弹性导体作为两层电极, 可拉伸介电层作为中间层. 目前为止, 关于柔性电容器的工作已经报道了很多.

Chen 等^[68] 将褶皱的石墨烯嵌入到 PDMS 基质中作为电极层, 聚合物电解质 (PVA 和 H_3PO_4 的混合物) 作为介电层, 制备了透明的可拉伸的全固态超级电容器, 测得的比表面电容和质量比电容

分别为 $5.8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 和 $7.6 \text{ F}/\text{g}$, 在 40% 的拉伸应变下循环 100 次电容没有发生变化. Lee 等^[107] 报道了基于银-金 (Ag-Au) 核壳纳米线渗滤网络电极制备的透明可拉伸的超级电容器, 在 60% 的拉伸应变下仍保持良好的光学透过性和稳定的充放电性能 (图 21(a)). 后来, 为了将金属纳米线的机械柔性 with 导电聚合物的高电导率相结合, Moon 等^[108] 制备了聚吡咯涂覆的银-金核壳纳米纤维网络 (Ag-Au-PPy) (图 21(b)), 在 30% 的拉伸应变下循环 1000 次电阻增加 3 倍, 用作电容器时, 拉伸 50% 仍能保持稳定的性能 (图 21(c)).

5.4 柔性传感器

常用的柔性应变传感器主要以电阻型和电容型为主, 电容型柔性应变传感器通常是将弹性体夹在两个柔性电极之间, 由于弹性体在形变下体积保持恒定, 在拉伸下电容的两个极板之间的距离减小, 电极的表面积增加, 电容随应变的变化呈优异的线性关系. Changsoon 等^[109] 采用具有螺旋结构的碳纳米管弹性电容纤维, 获得了 200% 应变下电容的线性变化, 应变系数达到 0.35 (电容变化率/应

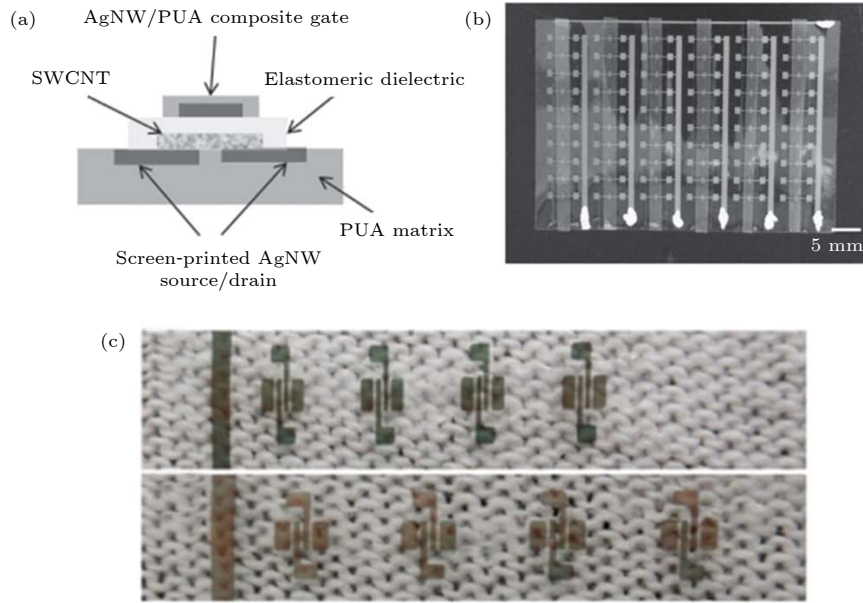


图 20 (a) 基于丝网印刷的 AgNW 源/漏电极的全印刷 FET 的配置示意图; (b) 柔性 10×6 FET 阵列的光学照片^[105]; (c) 附着在织物上的 FET 拉伸 30% 的光学照片^[106]

Fig. 20. (a) Schematic illustration of the configuration of a fully printed FET based on screen-printed AgNW source/drain electrodes; (b) optical image of a fully printed stretchable 10×6 FET array^[105]; (c) FET adhered to a textile and stretched to 30%^[106].

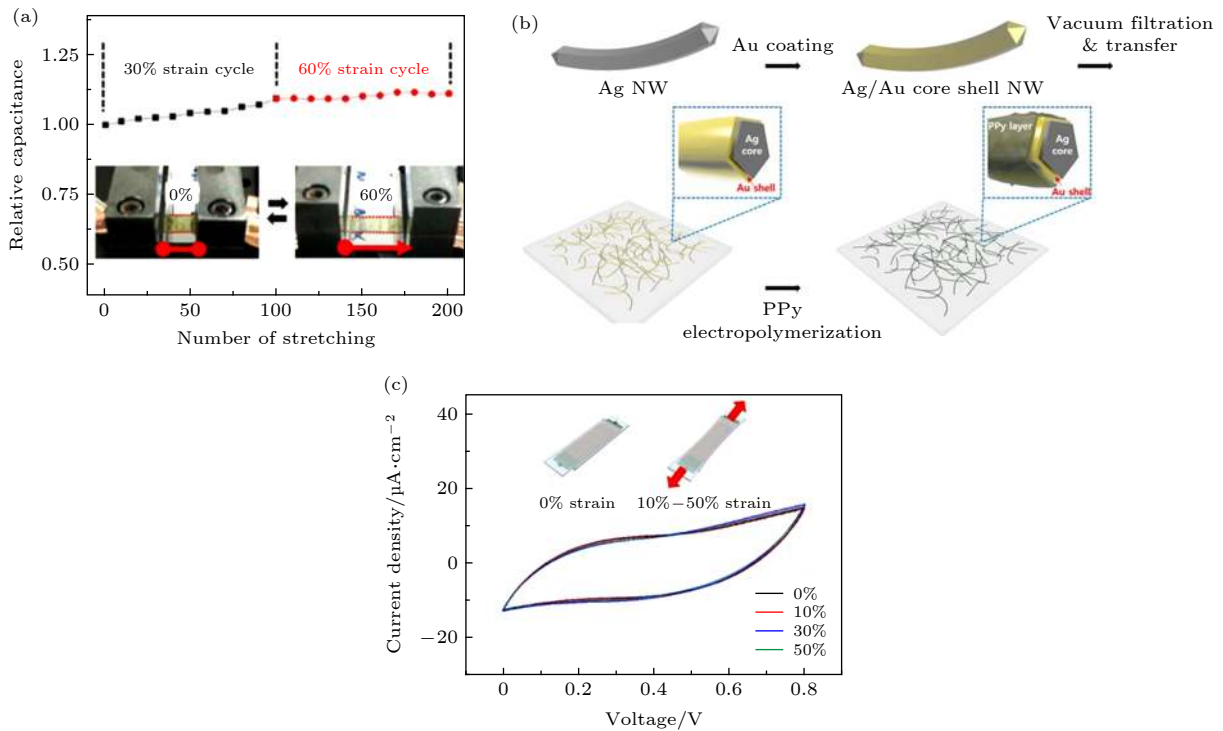


图 21 (a) 基于 Ag-Au 核壳结构制备的超级电容器在循环拉伸过程中的相对电容变化^[107]; (b) Ag/Au/PPy 核壳纳米网络薄膜的制备过程示意图; (c) 基于 Ag/Au/PPy 核壳结构制备的超级电容器在不同拉伸应变下的 CV 曲线, 扫描速率为 50 mV/s. 插图 为电容器在拉伸状态下的示意图^[108]

Fig. 21. (a) The relative capacitance change of the Ag-Au core-shell NW-based supercapacitor during the repeated stretching cycles^[107]; (b) fabrication step of Ag/Au/PPy core-shell NW network mesh film; (c) CV curves of the supercapacitor based on Ag/Au/PPy coreshell NW mesh at a scan rate of 50 mV/s at indicated strain rates. Insets are schematic illustration of transparent and stretchable supercapacitor on strain condition^[108].

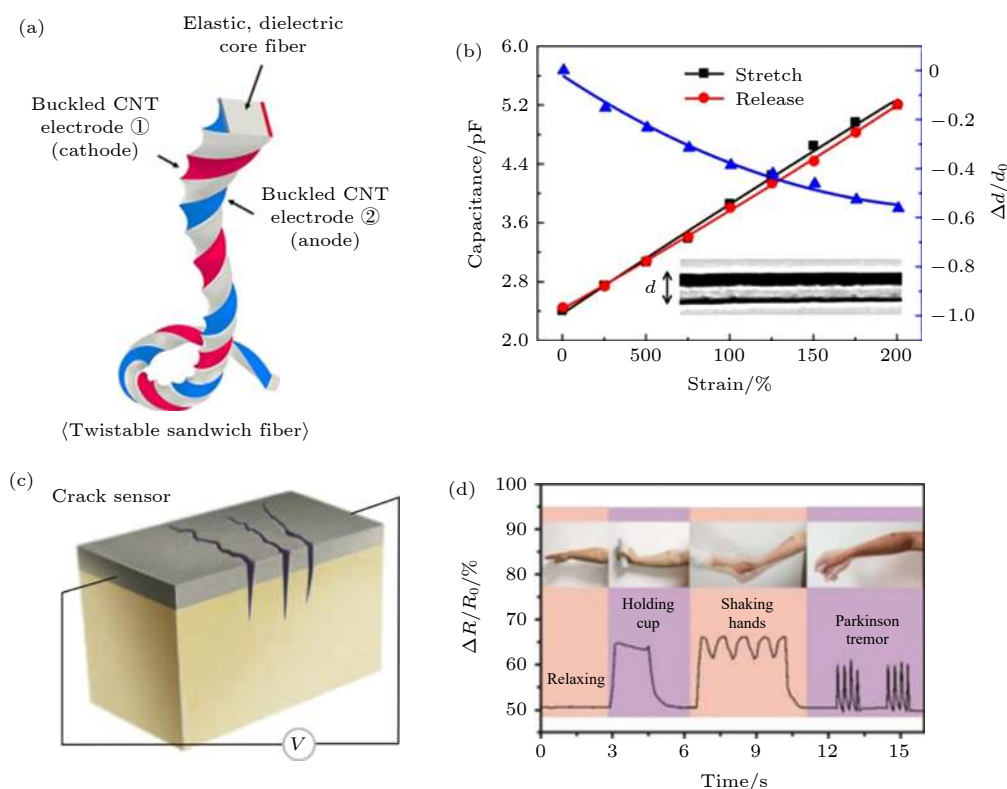


图 22 (a) 加捻的矩形夹芯纤维的示意图, 该纤维包括一个 Ecoflex 橡胶芯和两个对称的、褶皱的 CNT 电极; (b) 纤维厚度方向的电容和分数变化与拉伸应变的关系, 插图纤维侧视图的照片^[109]; (c) 裂纹传感器的示意图^[115]; (d) 基于褶皱的碳纳米管制备的传感器对手臂运动的响应^[112]

Fig. 22. (a) Schematic illustration of a twist-inserted rectangular sandwich fiber, which comprises an Ecoflex rubber core and two symmetric, buckled CNT electrodes; (b) capacitance and fractional change in fiber thickness versus tensile strain. Inset: photograph showing a side view of the sandwich fiber^[109]; (c) Illustration of the crack-based sensor^[115]; (d) response of the sensor to motions of arm muscle with different gestures^[112].

变率)(图 22(a) 和图 22(b)). Hou 等^[110] 使用银纳米线/蚕丝纤维复合网络作为透明电极, 实现了 60% 应变下电容的线性变化, 应变系数为 0.387. Wan 等^[111] 采用植物叶片的微纳结构作为电极, 制备了非常灵敏的压力型电容型应变传感器, 并用作电子皮肤. 尽管电容型柔性应变传感器具有较好的线性, 但是容易受到外界干扰而不稳定, 并伴随有寄生电容. 与之相比, 电阻型柔性应变传感器受外界影响小, 且制作工艺和测量方法相对简单, 因此受到广泛的关注和应用.

电阻型应变传感器通常是将导电纳米材料分散到弹性体中或涂在弹性体表面, 在拉伸下导电纳米材料之间的接触减少, 电阻增加, 因此可以通过测量电阻, 获得形变信息. Li 等^[112] 在大形变的热塑性弹性体表面包覆褶皱结构的碳纳米管浆料制成褶皱结构, 实现的最大形变为 1100%, 其间最大应变系数达到 34.2(图 22(d)). Liu 等^[113] 采用大形变的聚氨酯弹性体, 调整导电填料(石墨烯)的含

量至逾渗值附近, Li 等^[114] 采用混合的导电填料(碳纳米管和炭黑, 或单壁/多壁碳纳米管的混合物), 在较大的拉伸应变(300%)下获得了较高的应变系数(最大达到 13.1). 为了提高灵敏度, 科学家们尝试着在导电层中引入裂纹. Kang 等^[115] 利用仿蜘蛛神经的裂纹原理(图 20(c)), 采用金属电极的接触与断开实现了在 2% 应变下应变系数超过 2000. Li 等^[116] 采用带有裂纹的石墨烯网格包埋在硅橡胶中, 实现了应变 10% 以内最大应变系数达到 10^6 . 张新星课题组^[117] 利用带有微裂纹的炭黑/聚氨酯海绵, 实现了 91 Pa—161 kPa 宽的检测范围以及快速的响应时间(小于 20 ms).

5.5 可拉伸的加热装置

加热器通常由一层导电薄膜组成, 在薄膜两端施加直流电压, 其温度由于生成焦耳热而升高. 加热器应用广泛, 可以用于微通道芯片、传感器或显示器的加热, 工业过程中保持温度恒定等. 可拉伸

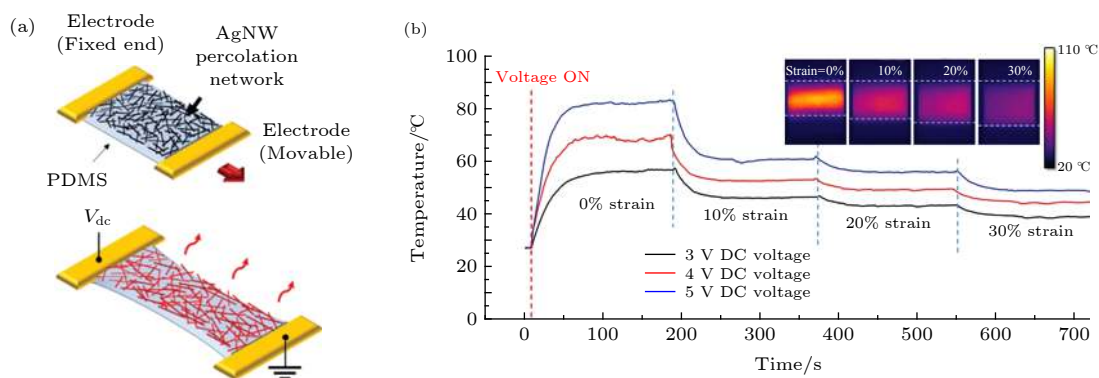


图 23 (a) 基于 AgNW-PDMS 渗透网络复合物制备的透明可拉伸加热器的示意图; (b) 施加不同电压, AgNW-PDMS 在 0—30% 应变下的温度变化, 插图为在不同拉伸应变下的红外图^[22]

Fig. 23. (a) Schematic illustration of the stretchable and transparent heater composed of Ag NW-PDMS composites; (b) transient temperature evolution of heater under stepwise application of 0–30% strain at a constant voltage. Insets are temperature field at each strain^[22].

的透明加热器可用于物体的不规则表面, 不影响外观或透光率; 也可以集成到可穿戴设备中用于供暖. Hong 等^[22]将 AgNW 嵌入到 PDMS 基底中制备了可穿戴的透明加热器 (图 23(a)), 将 AgNW-PDMS 导体拉伸至 30%, 施加 5 V 电压, 温度仍能达到 55 °C (图 23(b)); 贴手腕上, 运动过程中, 加热器的温度保持恒定. Kang 等^[118]通过引入银网格 (Ag-grid) 和石墨烯的混合结构制备了柔性加热器, 施加 4 V 电压, Ag-grid/graphene 薄膜温度在 30 s 内从 30 °C 迅速升到 145 °C, 优于报道过的其他类型的加热器. Huang 等^[119]使用丝素蛋白和聚氨酯合成了坚固耐热的丝素蛋白复合膜 (SFCM), 在 SFCM 的两侧构建了 AgNFs 和 PtNFs 网络, 分别用作加热器和温度传感器, 当作为加热器使用时, 在 4.5 V 的电压下温度达到 105 °C, 拉伸至 75% 的应变, 加热器温度变化小于 10%. An 等^[120]将铜纳米槽网络结构嵌入到弹性基底中制备了透明的可拉伸的加热器, 展现了非常宽的温度范围 (约 180 °C) 和大的拉伸应变 (70%), 连接到人体上, 与无线温度控制装置集成, 用于可穿戴电子设备和热疗.

6 结论与展望

本文主要总结了近几年在柔性电子制备及应用方面的进步. 弹性导体在提升拉伸性、电导率以及稳定性方面已经取得了巨大的成功. 将导电材料均匀分散到弹性体中, 是一种制备弹性导体简单有效的方法, 可以同时实现拉伸性和导电性. 但是由

于缺乏内部合理的结构设计, 在拉伸过程中, 导电路径容易断开, 造成电阻急剧增加, 限制了在柔性电子中的应用. 为了实现形变下电阻的稳定, 可拉伸的结构被引入到弹性导体的制备中.

将褶皱的、网型的导电层附着在弹性基底表面, 利用褶皱、网络结构在拉伸过程中的变形保护导电层连续不受破坏, 从而稳定电阻. 虽然这种方法可以实现大形变下电学性能的稳定, 但是这种结构通常是由一层很薄的导电层附着在较厚的弹性基底上形成的, 因而整体电导率低且结构不均匀, 不能应用在一些需要整体结构的应用中. 3D 的可拉伸导体由于具有很好的拉伸性和结构整体性, 成为制备弹性导体的又一选择. 利用 3D 多孔弹性基底制备的导体整体结构均匀, 拉伸性大, 但是电阻在拉伸过程中变化较大, 在柔性电极、电气互联方面的应用受到限制. 因此, 制备结构均一、高电导率、大形变和电阻稳定的弹性导体仍是一个挑战.

将褶皱等可拉伸的结构引入到 3D 的导电网络中, 是制备高性能弹性导体的一个很好地策略. 充分利用了褶皱结构在拉伸过程中的连续性和 3D 导电网络的结构整体性、高电导率的特点, 解决了上述问题. 但是由于制备过程较为复杂, 不适合大规模制备. 总之, 用一种简单低成本的方法制备出具有优异性能的弹性导体仍然是一个急需解决的问题.

柔性电子器件与刚性电子器件相比具有非常好的机械性能, 可以适应各种不规则表面, 应用较广. 可拉伸二极管、场效应晶体管、智能传感器、加热器等的应用极大地改善了人们的生活与生产方

式,受到了人们的热列欢迎.将不同功能的电子器件进行集成,制备出多功能的可穿戴电子器件是未来的一个发展趋势.目前制备柔性电子器件存在的主要问题是制备过程复杂、成本高,如何用一种简单且低成本的方式制备柔性电子器件成为一个努力的方向.

参考文献

- [1] Bao Z, Chen X 2016 *Adv. Mater.* **28** 4177
- [2] Tok J B H, Bao Z 2012 *Sci. China Chem.* **55** 718
- [3] Yan C, Lee P S 2014 *Small* **10** 3443
- [4] Mannsfeld S C, Tee B C, Stoltenberg R M, Chen C V, Barman S, Muir B V, Sokolov A N, Reese C, Bao Z 2010 *Nat. Mater.* **9** 859
- [5] Ramuz M, Tee B C, Tok J B, Bao Z 2012 *Adv. Mater.* **24** 3223
- [6] Ma R, Chou S Y, Xie Y, Pei Q 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 1741
- [7] Trung T Q, Lee N E 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603167
- [8] Chen Z H, Fang R, Li W, Guan J 2019 *Adv. Mater.* **31** e1900756
- [9] Yao S, Zhu Y 2015 *Adv. Mater.* **27** 1480
- [10] Gao H L, Xu L, Long F, Pan Z, Du Y X, Lu Y, Ge J, Yu S H 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 4561
- [11] Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng H M 2011 *Nat. Mater.* **10** 424
- [12] Park J, Wang S, Li M, Ahn C, Hyun J K, Kim D S, Kim D K, Rogers J A, Huang Y, Jeon S 2012 *Nat. Commun.* **3** 916
- [13] Chen M, Zhang L, Duan S, Jing S, Jiang H, Li C 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 7548
- [14] Kim D H, Yu K C, Kim Y, Kim J W 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 15214
- [15] Hu W, Wang R, Lu Y, Pei Q 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 1298
- [16] Huang Y Y, Terentjev E M 2012 *Polymers* **4** 275
- [17] Kim T A, Kim H S, Lee S S, Park M 2012 *Carbon* **50** 444
- [18] Chun K Y, Oh Y, Rho J, Ahn J H, Kim Y J, Choi H R, Baik S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 853
- [19] Sekitani T, Nakajima H, Maeda H, Fukushima T, Aida T, Hata K, Someya T 2009 *Nat. Mater.* **8** 494
- [20] Sekitani T, Noguchi Y, Hata K, Fukushima T, Aida T, Someya T 2008 *Science* **321** 1468
- [21] Huang Y Y, Terentjev E M 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 4062
- [22] Hong S, Lee H, Lee J, Kwon J, Han S, Suh Y D, Cho H, Shin J, Yeo J, Ko S H 2015 *Adv. Mater.* **27** 4744
- [23] Jiang S, Zhang H, Song S, Ma Y, Li J, Lee G H, Han Q, Liu J 2015 *ACS Nano* **9** 10252
- [24] Garnett E C, Cai W, Cha J J, Mahmood F, Connor S T, Greyson Christoforo M, Cui Y, McGehee M D, Brongersma M L 2012 *Nat. Mater.* **11** 241
- [25] Liang J, Li L, Tong K, Ren Z, Hu W, Niu X C, Pei Q 2014 *ACS Nano* **8** 1590
- [26] Lee M S, Lee K, Kim S Y, Lee H, Park J, Choi K H, Kim H K, Kim D G, Lee D Y, Nam S, Park J U 2013 *Nano Lett.* **13** 2814
- [27] Woo J Y, Kim K K, Lee J, Kim J T, Han C S 2014 *Nanotechnology* **25** 285203
- [28] Hecht D S, Hu L, Irvin G 2011 *Adv. Mater.* **23** 1482
- [29] Sun Y, Gates B, Mayers B, Xia Y 2002 *Nano Lett.* **2** 165
- [30] Hu L, Kim H S, Lee J Y, Peumans P, Cui Y 2010 *ACS Nano* **4** 2955
- [31] De S, Higgins T M, Lyons P E, Doherty E M, Nirmalraj P N, Blau W J, Boland J J, Coleman J N 2009 *ACS Nano* **3** 1767
- [32] Yang Y, Ding S, Araki T, Jiu J, Sugahara T, Wang J, Vanfleteren J, Sekitani T, Suganuma K 2016 *Nano Res.* **9** 401
- [33] Yu Z, Zhang Q, Li L, Chen Q, Niu X, Liu J, Pei Q 2011 *Adv. Mater.* **23** 664
- [34] Yun S, Niu X, Yu Z, Hu W, Brochu P, Pei Q 2012 *Adv. Mater.* **24** 1321
- [35] Han S, Hong S, Ham J, Yeo J, Lee J, Kang B, Lee P, Kwon J, Lee S S, Yang M Y, Ko S H 2014 *Adv. Mater.* **26** 5808
- [36] Matsuhisa N, Inoue D, Zalar P, Jin H, Matsuba Y, Itoh A, Yokota T, Hashizume D, Someya T 2017 *Nat. Mater.* **16** 834
- [37] Li Z, Le T, Wu Z, Yao Y, Li L, Tentzeris M, Moon K S, Wong C P 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 464
- [38] Guo W, Zheng P, Huang X, Zhuo H, Wu Y, Yin Z, Li Z, Wu H 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 8567
- [39] Tang M, Zheng P, Wang K, Qin Y, Jiang Y, Cheng Y, Li Z, Wu L 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 27278
- [40] Moon G D, Lim G H, Song J H, Shin M, Yu T, Lim B, Jeong U 2013 *Adv. Mater.* **25** 2707
- [41] Shin M, Song J H, Lim G H, Lim B, Park J J, Jeong U 2014 *Adv. Mater.* **26** 3706
- [42] Yue Y, Liu N, Liu W, Li M, Ma Y, Luo C, Wang S, Rao J, Hu X, Su J, Zhang Z, Huang Q, Gao Y 2018 *Nano Energy* **50** 79
- [43] Shang T, Lin Z, Qi C, Liu X, Li P, Tao Y, Wu Z, Li D, Simon P, Yang Q H 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1903960
- [44] Bartlett M D, Kazem N, Powell-Palm M J, Huang X, Sun W, Malen J A, Majidi C 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114** 2143
- [45] Kazem N, Bartlett M D, Majidi C 2018 *Adv. Mater.* **30** e1706594
- [46] Markvicka E J, Bartlett M D, Huang X, Majidi C 2018 *Nat. Mater.* **17** 618
- [47] Yun G, Tang S Y, Sun S, Yuan D, Zhao Q, Deng L, Yan S, Du H, Dickey M D, Li W 2019 *Nat. Commun.* **10** 1300
- [48] Pang S, Hernandez Y, Feng X, Mullen K 2011 *Adv. Mater.* **23** 2779
- [49] Zeng Z, Huang X, Yin Z, Li H, Chen Y, Li H, Zhang Q, Ma J, Boey F, Zhang H 2012 *Adv. Mater.* **24** 4138
- [50] Cao X, Zeng Z, Shi W, Yep P, Yan Q, Zhang H 2013 *Small* **9** 1703
- [51] Qi X, Tan C, Wei J, Zhang H 2013 *Nanoscale* **5** 1440
- [52] Won S, Hwangbo Y, Lee S K, Kim K S, Kim K S, Lee S M, Lee H J, Ahn J H, Kim J H, Lee S B 2014 *Nanoscale* **6** 6057
- [53] Mu J, Wang G, Yan H, Li H, Wang X, Gao E, Hou C, Pham A T C, Wu L, Zhang Q, Li Y, Xu Z, Guo Y, Reichmanis E, Wang H, Zhu M 2018 *Nat. Commun.* **9** 590
- [54] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A 2016 *Science* **297** 787
- [55] Li H J, Lu W G, Li J J, Bai X D, Gu C Z 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 086601
- [56] Cai L, Li J, Luan P, Dong H, Zhao D, Zhang Q, Zhang X, Tu M, Zeng Q, Zhou W, Xie S 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 5238
- [57] Lee P, Ham J, Lee J, Hong S, Han S, Suh Y D, Lee S E, Yeo J, Lee S S, Lee D, Ko S H 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24**

- 5671
- [58] Zhang Y, Sheehan C J, Zhai J, Zou G, Luo H, Xiong J, Zhu Y T, Jia Q X 2010 *Adv. Mater.* **22** 3027
- [59] Liu K, Sun Y, Liu P, Lin X, Fan S, Jiang K 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2721
- [60] Kim S Y, Park S, Park H W, Park D H, Jeong Y, Kim D H 2015 *Adv. Mater.* **27** 4178
- [61] Xu F, Wang X, Zhu Y, Zhu Y 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1279
- [62] Tahk D, Lee H H, Khang D Y 2009 *Macromolecules* **42** 7079
- [63] Hau S K, Yip H L, Zou J, Jen A K Y 2009 *Org. Electron.* **10** 1401
- [64] Marchiori B, Delattre R, Hannah S, Blayac S, Ramuz M 2018 *Sci. Rep.* **8** 8477
- [65] Crispin X, Jakobsson F L E, Crispin A, Grim P C M, Andersson P, Volodin A, Haesendonck C, Auweraer M V, Salaneck W R, Berggren M 2006 *Chem. Mater.* **18** 4354
- [66] Kim S, Lee S J, Cho S, Shin S, Jeong U, Myoung J M 2017 *Chem. Commun.* **53** 8292
- [67] Wang Y, Zhu C, Pfattner R, Yan H, Jin L, Chen S, Molina-Lopez F, Lissel F, Liu J, Rabiah N I, Chen Z, Chung J W, Linder C, Toney M F, Murnann B, Bao Z 2017 *Sci. Adv.* **3** e1602076
- [68] Chen T, Xue Y, Roy A K, Dai L 2014 *ACS Nano* **8** 1039
- [69] Suh Y D, Kwon J, Lee J, Lee H, Jeong S, Kim D, Cho H, Yeo J, Ko S H 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600277
- [70] Liu Z, Fang S, Moura F A, Ding J, Jiang N, Di J, Zhang M, Lepró X, Galvão D, Haines C, Yuan N, Yin S, Lee D W, Wang R, Wang H, Lv W, Dong C, Zhang R, Chen M, Yin Q, Chong Y, Zhang R, Wang X, Lima M D, OvalleRobles R, Qian D, Lu H, Baughman R H 2015 *Science* **349** 400
- [71] Mu J, Hou C, Wang G, Wang X, Zhang Q, Li Y, Wang H, Zhu M 2016 *Adv. Mater.* **28** 9491
- [72] Yan C, Wang J, Lee P S 2015 *ACS Nano* **9** 2130
- [73] Zhang Y, Wang S, Li X, Fan J A, Xu S, Song Y M, Choi K J, Yeo W H, Lee W, Nazaar S N, Lu B, Yin L, Hwang K C, Rogers J A, Huang Y 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 2028
- [74] Jang S, Kim C, Park J J, Jin M L, Kim S J, Park O O, Kim T S, Jung H T 2018 *Small* **14** 1702818
- [75] Wang H, Liu Z, Ding J, Lepro X, Fang S, Jiang N, Yuan N, Wang R, Yin Q, Lv W, Liu Z, Zhang M, Ovalle-Robles R, Inoue K, Yin S, Baughman R H 2016 *Adv. Mater.* **28** 4998
- [76] Seol Y G, Trung T Q, Yoon O J, Sohn I Y, Lee N E 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 23759
- [77] Zhu Y, Xu F 2012 *Adv. Mater.* **24** 1073
- [78] Pyo J B, Kim B S, Park H, Kim T A, Koo C M, Lee J, Son J G, Lee S S, Park J H 2015 *Nanoscale* **7** 16434
- [79] Jin Y, Hwang S, Ha H, Park H, Kang S W, Hyun S, Jeon S, Jeong S H 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1500302
- [80] Rojas J P, Arevalo A, Foulds I G, Hussain M M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 154101
- [81] Zhang Z, Deng J, Li X, Yang Z, He S, Chen X, Guan G, Ren J, Peng H 2015 *Adv. Mater.* **27** 356
- [82] Yu Y, Zhang Y, Li K, Yan C, Zheng Z 2015 *Small* **11** 3444
- [83] Jang H Y, Lee S K, Cho S H, Ahn J H, Park S 2013 *Chem. Mater.* **25** 3535
- [84] Hong S, Yeo J, Kim G, Kim D, Lee H, Kwon J, Lee H, Lee P, Ko S H 2013 *ACS Nano* **7** 5024
- [85] Xu Z, Li W, Huang J, Liu Q, Guo X, Guo W, Liu X 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 19584
- [86] Wang X, Zhang Y, Zhang X, Huo Z, Li X, Que M, Peng Z, Wang H, Pan C 2018 *Adv. Mater.* **30** e1706738
- [87] Wu H, Kong D, Ruan Z, Hsu P C, Wang S, Yu Z, Carney T J, Hu L, Fan S, Cui Y 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 421
- [88] Kim K H, Vural M, Islam M F 2011 *Adv. Mater.* **23** 2865
- [89] Liao M, Wan P, Wen J, Gong M, Wu X, Wang Y, Shi R, Zhang L 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1703852
- [90] Peng X, Wu K, Hu Y, Zhuo H, Chen Z, Jing S, Liu Q, Liu C, Zhong L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 23550
- [91] Tang Y, Gong S, Chen Y, Yap L W, Cheng W 2014 *ACS Nano* **8** 5707
- [92] Yang B, Yuan W 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 16765
- [93] Deng Z, Hu T, Lei Q, He J, Ma P X, Guo B 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 6796
- [94] Odent J, Wallin T J, Pan W, Krueplestaedter K, Shepherd R F, Giannelis E P 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1701807
- [95] Zhou Y, Wan C, Yang Y, Yang H, Wang S, Dai Z, Ji K, Jiang H, Chen X, Long Y 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806220
- [96] Kayser L V, Lipomi D J 2019 *Adv. Mater.* **31** e1806133
- [97] Lee Y Y, Kang H Y, Gwon S H, Choi G M, Lim S M, Sun J Y, Joo Y C 2016 *Adv. Mater.* **28** 1636
- [98] Duan S, Yang K, Wang Z, Chen M, Zhang L, Zhang H, Li C 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 2187
- [99] Duan S, Wang Z, Zhang L, Liu J, Li C 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 30772
- [100] Wu C, Fang L, Huang X, Jiang P 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 21026
- [101] Ge J, Yao H B, Wang X, Ye Y D, Wang J L, Wu Z Y, Liu J W, Fan F J, Gao H L, Zhang C L, Yu S H 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 1654
- [102] Yu Y, Zeng J, Chen C, Xie Z, Guo R, Liu Z, Zhou X, Yang Y, Zheng Z 2014 *Adv. Mater.* **26** 810
- [103] He W, Zhang R, Cheng Y, Zhang C, Zhou X, Liu Z, H X, Liu Z, S J, W Y, Q D, Liu Z 2020 *Sci. China Mater.* **63** 1318
- [104] Larson C, Peele B, Li S, Robinson S, Totaro M, Beccai L, Mazzolai B, Shepherd R 2016 *Science* **351** 1071
- [105] Liang J, Tong K, Pei Q 2016 *Adv. Mater.* **28** 5986
- [106] Xu F, Wu M Y, Safron N S, Roy S S, Jacobberger R M, Bindl D J, Seo J H, Chang T H, Ma Z, Arnold M S 2014 *Nano Lett.* **14** 682
- [107] Lee H, Hong S, Lee J, Suh Y D, Kwon J, Moon H, Kim H, Yeo J, Ko S H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 15449
- [108] Moon H, Lee H, Kwon J, Suh Y D, Kim D K, Ha I, Yeo J, Hong S, Ko S H 2017 *Sci. Rep.* **7** 41981
- [109] Choi C, Lee J M, Kim S H, Kim S J, Di J, Baughman R H 2016 *Nano Lett.* **16** 7677
- [110] Hou C, Xu Z, Qiu W, Wu R, Wang Y, Xu Q, Liu X Y, Guo W 2019 *Small* **15** e1805084
- [111] Wan Y, Qiu Z, Huang J, Yang J, Wang Q, Lu P, Yang J, Zhang J, Huang S, Wu Z, Guo C F 2018 *Small* **14** e1801657
- [112] Li L, Xiang H, Xiong Y, Zhao H, Bai Y, Wang S, Sun F, Hao M, Liu L, Li T, Peng Z, Xu J, Zhang T 2018 *Adv. Sci.* **5** 1800558
- [113] Liu H, Li Y, Dai K, Zheng G, Liu C, Shen C, Yan X, Guo J, Guo Z 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 157
- [114] Li Y, Zhou B, Zheng G, Liu X, Li T, Yan C, Cheng C, Dai K, Liu C, Shen C, Guo Z 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 2258
- [115] Kang D, Pikhitsa P V, Choi Y W, Lee C, Shin S S, Piao L, Park B, Suh K Y, Kim T I, Choi M 2014 *Nature* **516** 222
- [116] Li X, Zhang R, Yu W, Wang K, Wei J, Wu D, Cao A, Li Z, Cheng Y, Zheng Q, Ruoff R S, Zhu H 2012 *Sci. Rep.* **2** 870
- [117] Wu X, Han Y, Zhang X, Zhou Z, Lu C 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6246

- [118] Kang J, Jang Y, Kim Y, Cho S H, Suhr J, Hong B H, Choi J B, Byun D 2015 *Nanoscale* **7** 6567
 [119] Huang J, Xu Z, Qiu W, Chen F, Meng Z, Hou C, Guo W,

- Liu X Y 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910547
 [120] An B W, Gwak E J, Kim K, Kim Y C, Jang J, Kim J Y, Park J U 2016 *Nano Lett.* **16** 471

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Recent progress on stretchable conductors*

He Wen-Qian¹⁾ Zhou Xiang^{2)†} Liu Zun-Feng^{1)‡}

1) (*Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, State Key Laboratory of Medicinal Chemical Biology, College of Chemistry, College of Pharmacy, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

2) (*Jiangsu Key Laboratory of Bioactive Natural Product Research, State Key Laboratory of Natural Medicines, Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China*)

(Received 29 April 2020; revised manuscript received 26 May 2020)

Abstract

Flexible stretchable conductors have attracted wide attention due to their promising applications in information, energy, medical, national defense and other fields, where elastic conductors undergo large deformation and form intimate contact with three-dimensional irregular surfaces. Many conductive nanomaterials with excellent properties have been developed over the past decades, such as metal nanowires, carbon nanotubes, graphene and conductive polymers. One efficient method to prepare stretchable conductor is to disperse conductive materials into elastic matrix to form a conductive network, showing stretchability and conductivity. As an alternative way, elastic conductors show stable resistance change during stretch by use of buckled or serpentine structural design for rigid conductors. This review summarizes recent advances in flexible elastic conductors in the past five years. In addition, some flexible electronic devices such as light-emitting diodes, sensors, heaters, etc. are also discussed and the development direction in the field of flexible electronic devices is also suggested.

Keywords: flexible electronics, conductive nanomaterials, stretchable structure, elastic conductor

PACS: 74.25.fc, 81.16.Rf, 81.40.Jj

DOI: 10.7498/aps.69.20200632

* National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0307001), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51973093, U1533122, 51773094), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 18JCZDJC36800), the Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 18JCJQJC46600), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 63171219), the State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, China (Grant No. LK1704), and the Eugene McDermott Graduate Fellows Program, China (Grant No. [2019]10).

† Corresponding author. E-mail: zhouxiang@cpu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liuzunfeng@nankai.edu.cn