

用√符号选择一类	
教 学	
科 研	√
编号 (由专家组填写)	

第十一届全国高校物理实验教学研讨会 本科学生物理实验论文评比表

学生姓名: 夏悦然

申报学校: 合肥工业大学

联系方式: 电话: 15011027817

QQ: 2986527944


E-mail: 2019210905@mail.hfut.edu.cn

填表日期: 2022年7月19日

全国高校物理实验教学研讨会组委会制

二〇二〇年一月

生 作 者 及 发 表 有 关 物 理 实 验 论 文 情 况	姓名	夏悦然	性别	男	出生年月	2001.2.23	
	学校名称	合肥工业大学					
	入学时间	2019.9	毕业时间	2023.6			
	学号	2019210905					
	参评论文： （题目，杂志名称，卷/期、页、年）						
	基于碳纳米管 / 聚乙烯醇的自愈合柔性电极[J]. 有色金属工程, 2022, 12(7): 68-76.						
	（注：论文的第一作者必须为大学本科生，且其论文研究工作是在本科生阶段完成的，到现场答辩的为该论文的学生作者之一。）						
	论文作者情况（按发表论文作者顺序列出）：						
	姓名		身份		单位		作用/贡献
	夏悦然		学生		合肥工业大学 物理学院		自愈合柔性电极制备、特性测试， 论文撰写
刘彩霞		老师		合肥工业大学 物理学院		指导实验方案设计及论文修改	
马菲		学生		合肥工业大学 微电子学院		共同完成特性测试和柔性电极应用	
张静		老师		合肥工业大学 物理学院		指导实验仪器使用和实验过程	
简要介绍（研究背景、问题、方法、创新点、学术及应用价值和引用情况等）：							
<p>在构建可穿戴设备、软体机器人、电子皮肤、储能设备以及人机交互系统等，柔性电极是提供导电通路的关键元件。柔性电极在较大形变环境下，使用期间通常会受到较高应力，形变、刮擦和撞击过程中会造成电极损坏和剥落，研究具有粘附性和快速自愈能力的柔性电极具有重要意义。</p> <p>对多壁碳纳米管（MCNT）进行回流酸处理，使其含有羟基（-OH）、羧基（-COOH）等官能团，增加其表面活性获得羧基化多壁碳纳米管（CMWCNT），结合聚乙烯醇（PVA）形成多功能导电水凝胶。借助 CMWCNT 表面羧基活性基团，与多重络合、纠缠的 PVA 链形成广泛氢键，从而提高电子的转移速率，构建 CMWCNT—PVA 水凝胶分层网络；同时，CMWCNT—PVA 中动态氢键的可逆性使其在环境下具有优异的快速自愈能力和粘附性。通过丝网印刷工艺，在 PVA 薄膜上得到了均匀的 CMWCNT—PVA 导电涂层，制备 CMWCNT—PVA 自愈合柔性电极，该电极在 CMWCNT 含量为 23.1 wt% 具有高电导率（35.1 S/m），且具有高机械强度（2000 次循环弯曲）和约 10s 的自愈合特性，愈合后电路中，在大变形下也保持优异导电性和稳定性，且由柔性电路设计制备的发光二极管阵列，能够呈现 H F 发光图案。该自愈合柔性电极中水既是唯一的溶剂，也是自愈过程的触发器，避免了有毒添加剂的应用而造成污染和生物不相容性，为柔性电路发展提供一种新的策略，对拓展电子皮肤、软体机器人和可穿戴设备等在人机交互中的应用具有重要科学意义。</p>							

	指导教师姓名	刘彩霞	职称	副教授
指导教师评语	<p>对学生发表论文评语及论文情况说明：</p> <p>该论文针对电子皮肤、软体机器人和可穿戴设备等在人机交互中，柔性电极形变、刮擦和撞击会造成损坏和剥落等问题，研制 CMWCNT-PVA 自愈合柔性电极。该自愈合柔性具有高电导率和重复性，约 10 秒愈合后仍保持优异导电性和稳定性。该柔性自愈合电极中水既是唯一的溶剂，也是自愈过程的触发器，避免了有毒添加剂的应用而造成污染和生物不相容性，为柔性电路发展提供一种新的策略。</p> <p>指导教师（签名）：  2022年7月20日</p>			
学校推荐意见	<p>同意推荐</p> <p>负责人（签名）：  公章  2022年7月20日</p>			
大会学术组专家意见	<p>专家组组长（签名）： _____ 年 月 日</p>			
评比结果	<p>理事长（签名） _____ 年 月 日</p>			

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2022.07.09

基于碳纳米管/聚乙烯醇的自愈合柔性电极

夏悦然, 刘彩霞, 马菲, 张静

(合肥工业大学 物理学院, 合肥 230009)

摘要:对多壁碳纳米管(MWCNT)进行回流酸处理,增加其表面活性获得羧基化多壁碳纳米管(CMWCNT),结合聚乙烯醇(PVA)形成多功能导电水凝胶。借助CMWCNT表面羧基活性基团,与多重络合、纠缠的PVA链形成广泛氢键,构建CMWCNT-PVA水凝胶分层网络。通过丝网印刷工艺,制备CMWCNT-PVA自愈合柔性电极,该电极具有高电导率(35.1 S/m)、高机械强度(2000次循环弯曲)和约10 s的自愈合特性,愈合后电路中,在大变形下也保持优异导电性和稳定性,且由柔性电路设计制备的发光二极管阵列,能够呈现HF发光图案。该自愈合柔性电极为柔性电路发展提供一种新的策略,对拓展电子皮肤、软体机器人和可穿戴设备等在人机交互中的应用具有重要科学意义。

关键词:多壁碳纳米管(MWCNT);聚乙烯醇(PVA);自愈合;柔性电路

中图分类号:TQ317 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-1744(2022)07-0068-09

Self-healing Flexible Electrodes Based on Carbon Nanotubes/Polyvinyl Alcohol

XIA Yueran, LIU Caixia, MA Fei, ZHANG Jing

(School of Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Carboxylated multi-walled carbon nanotubes (CMWCNT) were obtained by subjecting multi-walled carbon nanotube (MWCNT) to reflux acid treatment. Then, CMWCNT were combined with polyvinyl alcohol (PVA) to form multifunctional conductive hydrogels. The multi-complexed and entangled PVA chains, and the presence of active groups (carboxyl groups, etc.) on the CMWCNT surface after treatment enable it to form extensive hydrogen bonds with PVA, completing the preparation of the hierarchical network of CMWCNT-PVA hydrogels. Finally, the preparation of CMWCNT-PVA self-healing flexible electrodes was completed by screen printing. CMWCNT-PVA has low resistivity (35.1 S/m), high mechanical strength (2000 cycles of bending), and self-healing properties of about 10 seconds. In the circuit after healing, it can maintain excellent conductivity and stability even under large deformation. Through the design of flexible circuit, the preparation of light-emitting diode array is completed, showing HF light-emitting pattern. The self-healing flexible electrode provides a new strategy for the development of flexible circuits, which is of great scientific significance for expanding the application of electronic skin, soft robots and wearable devices in human-computer interaction.

Key words: MWCNT; PVA; self-healing; flexible electrode

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 安徽省教育厅创新训练项目(S202110359249); 合肥工业大学教学研究项目(JYXM2006); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JZ2020HGQA0165); 浙江省“领雁”研发攻关计划项目(2022C03052)

Fund: Supported by Innovation Training Program of Anhui Provincial Department of Education(S202110359249); Teaching Research Project of Hefei University of Technology (JYXM2006); Special Fund for Basic Scientific Research Business Expenses of Central Universities (JZ2020HGQA0165); Zhejiang "Ling Yan" R & D Project(2022C03052)

作者简介: 夏悦然(2001—),男,本科生,研究方向:自愈合柔性电极。

通信作者: 刘彩霞(1975—),女,副教授,主要从事敏感材料和传感技术以及大学物理实验教育研究。

引用格式: 夏悦然,刘彩霞,马菲,等. 基于碳纳米管/聚乙烯醇的自愈合柔性电极[J]. 有色金属工程,2022,12(7):68-76.

XIA Yueran, LIU Caixia, MA Fei, et al. Self-healing Flexible Electrodes Based on Carbon Nanotubes/Polyvinyl Alcohol [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(7): 68-76.

在构建可穿戴设备^[1-2]、软体机器人^[3]、电子皮肤^[4-5]、储能设备^[6-7]以及人机交互系统^[8]等,柔性电极是提供导电通路的关键元件。目前已经开发了各种技术来制备柔性电极,例如将导电颗粒或液态金属与弹性体基质直接混合以制备导电复合材料^[9],以及将图案化导电材料附着在弹性体基材上等^[10-11]。由于柔性电极主要应用于较大形变环境下,使用期间通常会受到较高应力^[12]。因此,需要提高整体的柔韧性来避免形变、刮擦和撞击过程中造成的电极损坏和剥落^[13]。通过氧等离子体预处理柔性基底以增加亲水性或极性,能提高导电层和基底结合度来增强柔韧性^[14],此外,在半固化柔性聚合物基底上印刷或涂覆导电层也能有效增加电极和柔性基底的黏合度以防止运动过程中造成的导电层剥落^[15]。但是柔性聚合物由于质地柔软,在运行过程中通常容易受到外力而损坏,无法从根本上解决使用过程中造成的划痕、裂缝甚至结构断裂等问题,从而降低其机械性能并影响实际使用寿命^[16]。

目前,研究人员致力于有效修复受损部位自愈合材料研究,解决外部因素造成结构断裂等问题,提高柔性电极的机械性能以及使用寿命^[17]。如吴伟等将含有呋喃环的聚氨酯预聚物与N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)二马来酰亚胺通过Diels-Alder反应交联形成自愈合聚合物,并在表面结合铜纳米线形成自愈合柔性电极^[18]。该自愈合柔性电极具备较低表面电阻($22.3 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$),在同一部位能够进行5次损伤-修复;但该方法并不能完全实现导电层自修复,仅通过基底愈合过程使断开的铜纳米线导电层重新接触,且要求在较高温度进行($120 \text{ }^\circ\text{C}$)。HAICK等^[19]通过混合银微米颗粒(Ag)和聚氨酯(PU)在PU基底上制备自愈合柔性电极sh-uAg-PU,该电极具有较高的电导率($7.0 \times 10^4 \text{ S/m}$),并且在常温下进行20次损伤-自修复行为;但是由于Ag和PU并不具备相容性,Ag并不能完全分散于PU中,同时自修复过程中基底和导电层愈合速度不一致,造成sh-uAg-PU电极愈合后其电性能并不能完全恢复到原始状态。ZENG等利用溶液浇铸法在氢键超分子弹性基体中引入聚吡咯(PPy)的原位聚合,完成自愈合柔性电极制备;均匀分散的PPy颗粒在弹性网络中构建导电通路,以四重氢键作为内部的交联点,能够使电极愈合后的电导率恢复到断开前状态;但是自修复时间较长(5 min)且PPy难以进行高浓度分散造成电导率

较低(0.88 S/m)^[20]。

本文对碳纳米管进行回流酸处理使其含有羟基(—OH)、羧基(—COOH)等官能团,通过氢键在PVA中形成相互交联的网络,进一步提高其在PVA中的分散程度,从而提高电子的转移速率;同时,CMWCNT-PVA中动态氢键的可逆性使其在环境下具有优异的快速自愈能力和粘附性。利用丝网印刷方法在PVA薄膜上得到了均匀的CMWCNT-PVA导电涂层,完成了自愈合柔性电极的制备,并探究了导电层中不同CMWCNT含量对电导率的影响,在CMWCNT含量为23.1%所制备的自愈合柔性电极电导率达到最佳(35.1 S/m)。在整个实验过程中,水既是唯一的溶剂,也是自愈过程的触发器,避免了有毒添加剂的应用而造成污染和生物不相容性。这项工作具有出色的实用性,为柔性电路的发展提供了一种新的策略。

1 实验

1.1 主要原料及实验仪器

材料:多壁碳纳米管(95%,外径:8~15 nm,长度:约50 μm ,阿拉丁);聚乙烯醇(分子量:145 000,阿拉丁)。

试剂:稀硫酸、过氧化氢(长沙市天恒科学仪器设备有限公司)。

实验仪器:SMU数字源表(S300,武汉普赛斯);拉伸试验机(ZQ-990B,中国东莞智取精密仪器有限公司);超声细胞粉碎机(上海凯美特功能陶瓷技术有限公司);油浴恒温磁力搅拌器(深圳市鼎鑫宜实验设备有限公司);傅里叶红外光谱仪(Nicolet IS50 iN10,美国Thermo Fisher),扫描电子显微镜(KYKY-EM6900)。

1.2 PVA自愈合柔性薄膜的制备

取10 g PVA、90 g去离子水放入烧杯中在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、500 r/min的条件下进行磁力搅拌4 h配制10%的PVA水溶液,将配制好的PVA水溶液在硅片上以500 r/min的速度旋涂45 s,并在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热30 min,完成PVA自愈合柔性薄膜的制备。

1.3 MWCNT的表面修饰

称取0.16 g MWCNT加入圆底烧瓶中,然后缓慢加入160 mL的混合溶液(浓度2 mol/L硫酸与30%的过氧化氢的混合溶液,以3:1的体积比例混合),在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的油浴锅中进行12 h的冷凝回流与磁力搅拌后,将溶液冷却到室温。随后进行除杂和中性

化处理,将溶液用水洗涤至中性。真空抽滤含有碳纳米管的中性混合溶液,直至滤纸上仅余留固体碳纳米管粉末,随后真空干燥箱中干燥 12 h 即可获得带有活性基团的羧基化多壁碳纳米管(CMWNT)。

1.4 MWCNT-PVA 自修复柔性电极的制备

称取一定量 1.3 中处理好的 CMWNT 粉末,将其与水混合制备 5 mg/mL 的水溶液,在冰浴环境下进行 45 min 的超声分散;在处理好的 MWCNT 分散液中分别加入不同重量 PVA 颗粒,加热磁力搅拌配制成不同 CMWNT 含量(4.8%、9.1%、13%、16.7%、20%、23.1%)的 CMWNT-PVA 自愈合导电油墨,通过丝网印刷在 PVA 薄膜上涂敷 CMWNT-PVA 导电油墨,90 °C 环境下干燥 10 min 及完成 CMWNT-PVA 自愈合柔性电极的制备;值得注意的是当 CMWNT 浓度超过 23.1% 时,所得到的油墨极为浓稠,通过印刷后得到的自愈合 CMWNT-PVA 电极固化后表面有明显的裂纹。

1.5 测试方法

1.5.1 表面形貌及能谱分析

采用扫描电子显微镜对粉末进行表面形貌及

EDS 能谱分析,对愈合后的柔性电极进行不同倍数表面形貌分析。

1.5.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

样品制备采用 KBr 压片法,将适量 CMWNT 与适量的 KBr 研磨均匀,并置于磨具内,再用压片机压成薄片。采集波数范围 500~4 000 cm^{-1} 。

1.5.3 电性能分析

采用电阻测试仪(TH2515,中国常州同惠电子有限公司)测试通过 CMWNT-PVA 自愈合柔性电极表面的电阻电流,测量五次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 CMWNT 材料表征

采用 SEM 观测 CMWNT 表面形貌并结合 FTIR 进行元素分析,结果图 1 所示。

图 1(a)、(b)、(c)为 CMWNT 粉末 SEM 图像及 EDS 能谱分析。从 SEM 中看出,CMWNT 微观形貌是交错缠绕在一起的细长管状结构,经过回流酸处理后依然保持团管的原有形貌。通过图 1(a)和(c)可以看出其修饰层主要含有 C、O 元素。图 1(d)

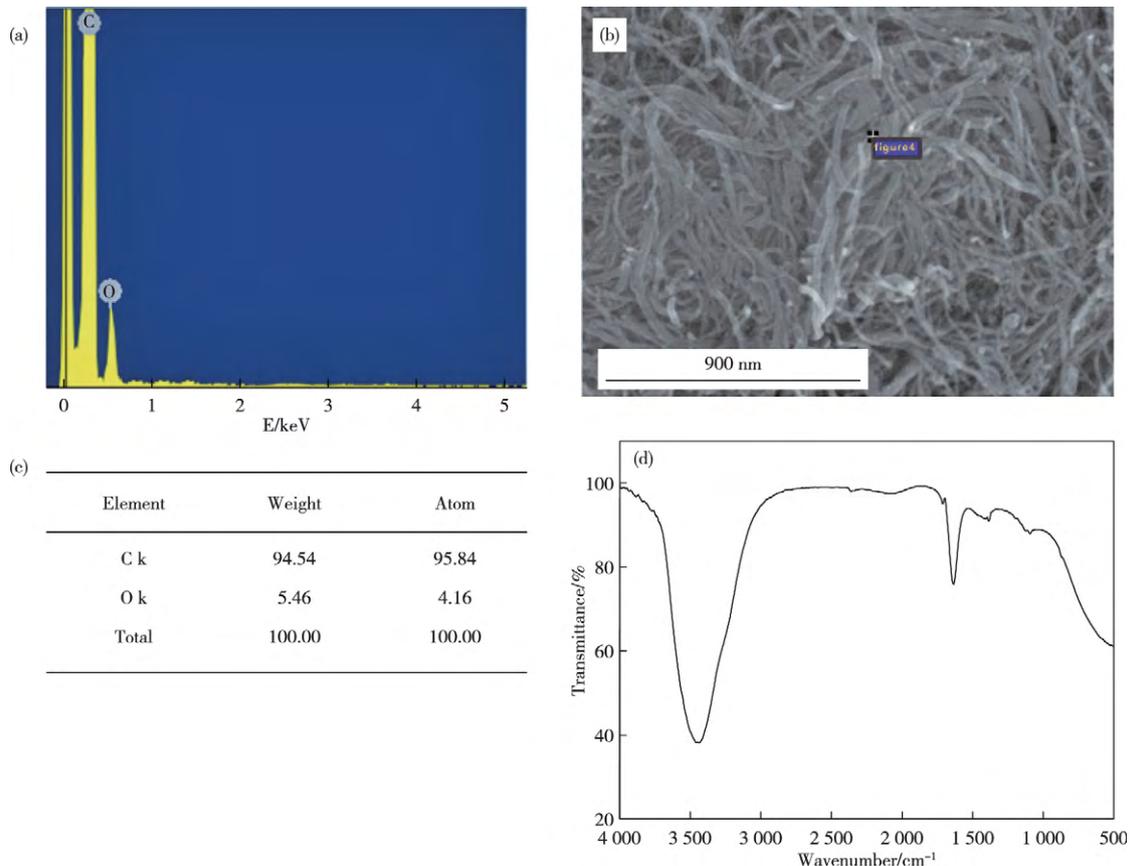


图 1 CMWNT 的(a)EDS 元素图谱;(b)SEM 图像;(c)元素含量;(d)CMWNT 的红外光谱

Fig 1 (a)EDS elements analysis,(b)SEM image,(c)Elements content and (d)Infrared spectrogram of CMWNT

所示为 CMWCNT 的傅里叶变换红外光谱图。从图 1(d)中可以看出,在 $3\ 439\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—OH 的—OH 伸缩振动峰,C=C 双键的伸缩峰出现在 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$,—COOH 的 C=O 伸缩振动峰出现在 $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$,表明经酸化反应已成功制备羧基化碳纳米管^[21]。

羧基化碳纳米管 CMWCNT 在纳米材料表面引入了活性基团,羧基活性基团的存在能与分散剂中的氨基、酚羟基等形成动态氢键,减少碳管之间范德华力,能极大提高其分散性。

为对比 CMWCNT 在水性溶液中的分散性,取

一定量 MWCNT 和 CMWCNT 于冰浴环境下在去离子水中进行超声分散处理,并静置 24 h 后观察其是否具有团聚现象。处理结果如图 2(a)所示,未经回流酸处理的 MWCNT 分散液(图 2(a)左)在静置 24 h 后具有明显团聚现象,而经过回流酸处理后得到的 CMWCNT 并没有团聚现象,表明了活性基团的存在极大提高了碳纳米管在水性溶液中的分散性。此外,在所制备的 CMWCNT-PVA 电极中,CMWCNT 和 PVA 之间会以氢键为结点形成相互缠绕的互联导电网络如图 2(b)、图 2(c)所示,能够进一步提高所制备电极的导电性。

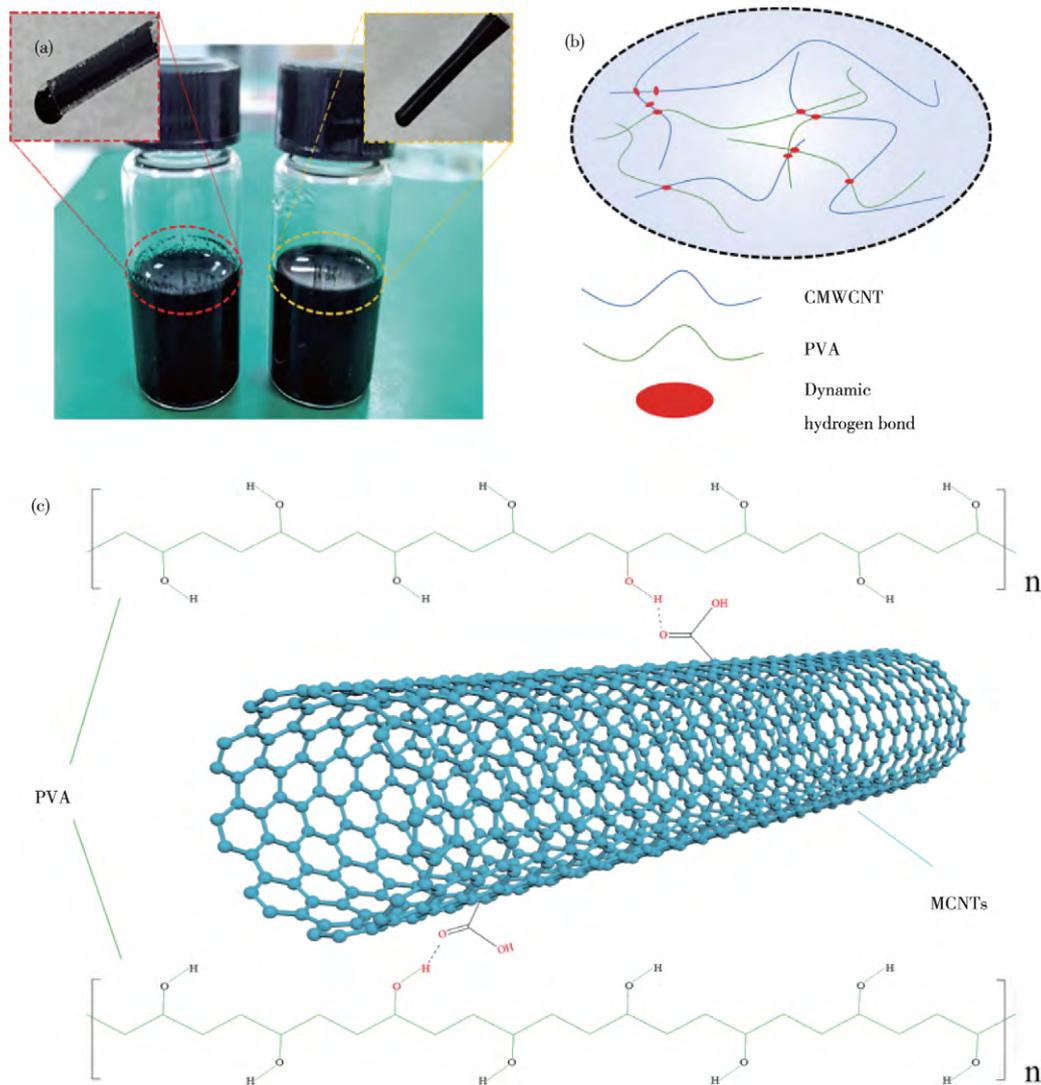


图 2 (a)MWCNT(左)与 CMWCNT(右)分散液,(b)、(c)CMWCNT-PVA 原理图

Fig 2 (a)Dispersion of MWCNT(left) and CMWCNT(right), (b)、(c)Principle of CMWCNT-PVA

2.2 电极的电性能及自愈合性能研究

将不同 CMWCNT 含量(4.8%、9.1%、13.0%、16.7%、20.0%、23.1%)的 CMWCNT-PVA 导电油墨依次通过丝网印刷方式印刷在 PVA 薄膜上。随

着 CMWCNT 的浓度增加,电极内部的导电网络也随之增加。图 3 为不同 CMWCNT 质量分数对自愈合柔性电极电性能的影响。由图 3 可以看出,在 CMWCNT 质量分数为 0 的时候,电导率为 0,这是

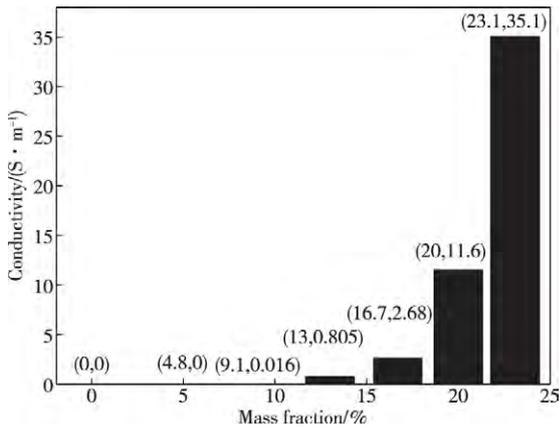


图 3 CMWCNT 含量对电极电性能的影响

Fig 3 Effect of weight of CMWCNT on electrical properties of electrode

因为 PVA 并不具备导电性, 此时的内部没有电子传输通道; 当质量分数增加到 4.8% 的时候, 虽然薄膜内部有 CMWCNT 的存在, 但是由于含量较低, CMWCNT 之间并没有形成互联状态, 同时分散的 CMWCNT 距离较远, 电流无法在 CMWCNT 之间进行流通, 电导率依旧为 0。当 CMWCNT 含量增

加到 9.1% 时, 薄膜具有一定导电性, 此时, 随着 CMWCNT 增加, 电极电导率不断增大。这是因为随着 CMWCNT 含量增加, 薄膜内部互联的导电网络越大, 电子传输通道增多导致电导率上升。当含量在 23.1% 时, 电导率达到最佳 (35.1 S/m), 而当 CMWCNT 浓度超过 23.1% 时, 通过印刷得到的 CMWCNT-PVA 电极在固化后表面有明显裂纹。

该 CMWCNT-PVA 电极不仅具有较高电导率, 还具备优异的机械性能。为测试电极的柔韧性, 进行不同角度的弯曲测试, 并在弯曲过程中测试其电流的变化。CMWCNT-PVA 自愈合电极的弯曲测试如图 4(a) 所示, 该电极能够在 0~180° 范围内进行任意角度的弯曲。在弯曲过程中, 输出电流的变化如图 4(b) 所示, 在弯曲角度为 78° 之前, 输出电流维持在 17 mA 左右。而在 78° 之后, 随着弯曲角度增加, 电极电阻增大, 电流慢慢减小, 这主要是由于电极随着弯曲角度的增加, 导致内部剪切应力的增大, 使得电阻变大, 电流减小, 但是电流并没有发生太大的波动, 仅仅变换了 4.64 mA, 并不会影响其实际使用性能。

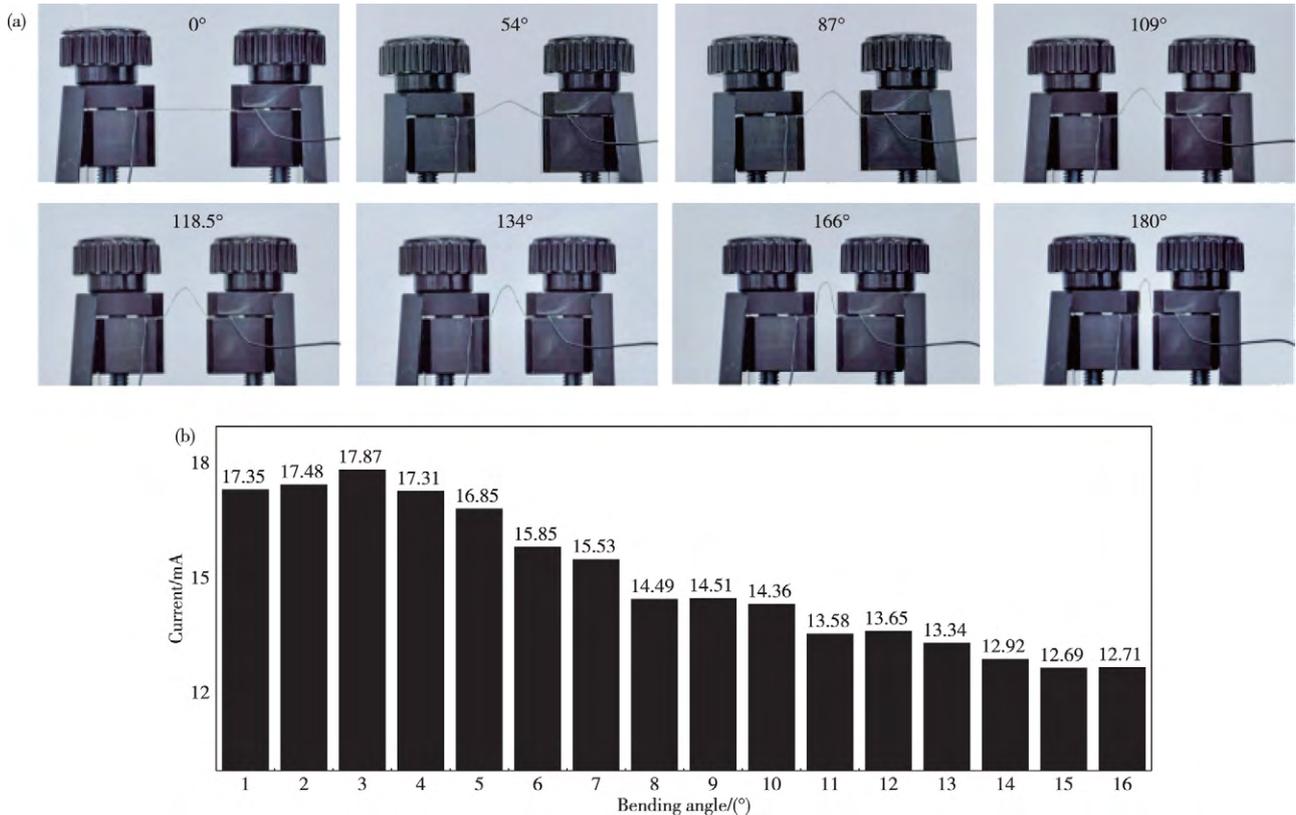


图 4 (a) CMWCNT-PVA 电极不同弯曲角度时实物图; (b) 电极内部电流随弯曲角度变化柱状图

Fig 4 Physical picture of CMWCNT-PVA electrodes with different bending angles; (b) Electrode changes with the bending angle

为观察该电极的自愈合特性,在 PVA 基底通过丝网印刷制备长方形电极,同时在扫描电子显微镜下观察断开前和自修复后电极表面的形貌变化。切断前的电极如图 5(a)所示;切断 CMWCNT-PVA 电极一端并用双手将其扯开,如图 5(b)所示;在断开电极表面喷洒少许水雾来触发电极和基底的自动修复功能,愈合后的电极和基底同图 5(a)相比几乎没有什么变化,如图 5(c)所示,从外观上表明该电极能够实现自修复过程。

为观察 CMWCNT-PVA 电极自愈合效果,将

未切断的 CMWCNT-PVA 电极和受水自修复后的 CMWCNT-PVA 电极在扫描电子显微镜下进行了观察。对比未切断的电极,自修复后的电极表面在正常情况下不易发现表面痕迹,但是在扫描电子显微镜下放大 50 倍后,发现表面有切断后的轻微裂痕如图 5(e)所示,这是由于表面切割后留下少许印记,并不会影响电极正常使用;随着倍数放大,能够观察到电极内部已经完全愈合如图 5(f)和 5(g)所示,表明该电极能够完全实现愈合。

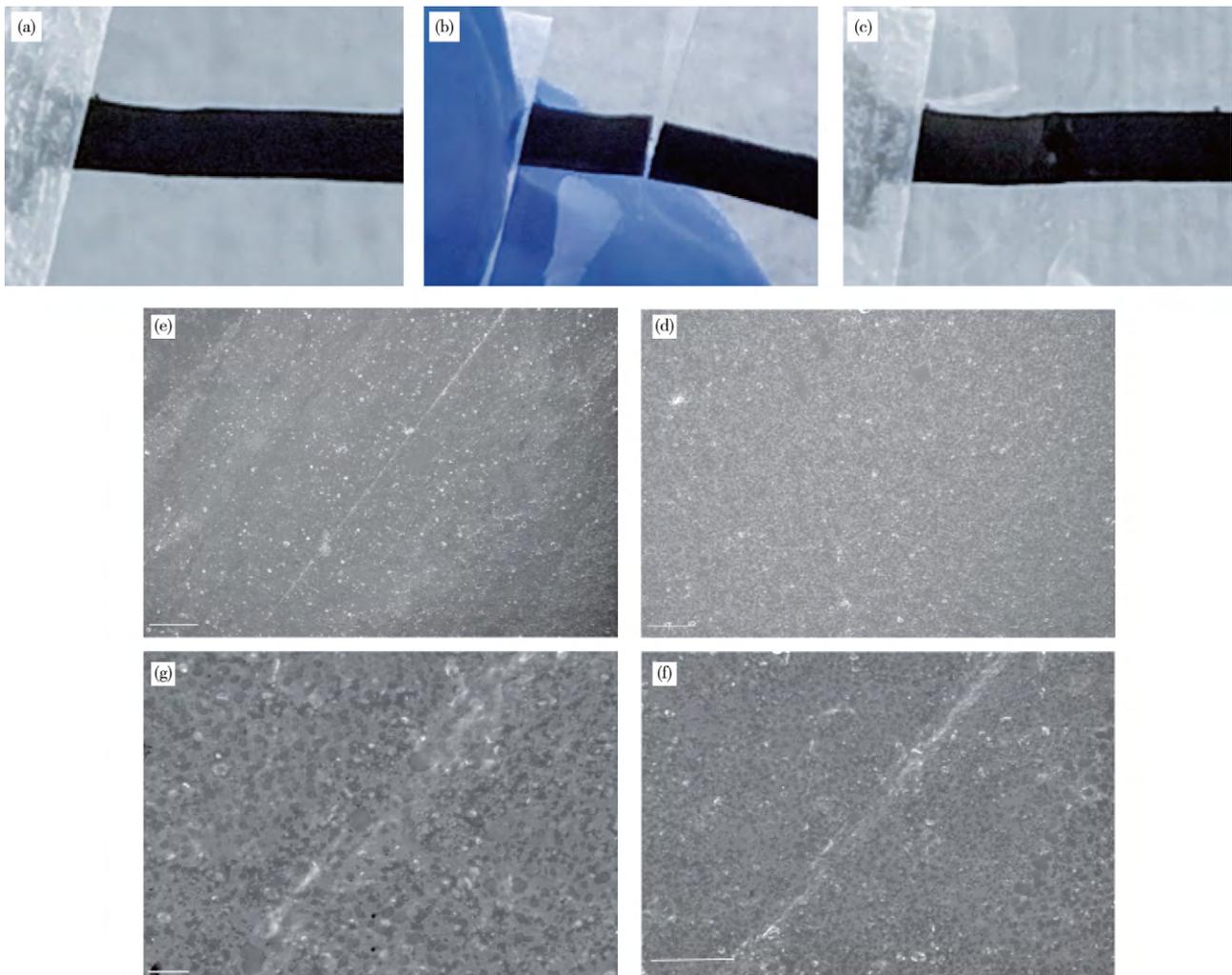


图 5 CMWCNT-PVA 自愈合电极:(a)切断前;(b)切断后;(c)愈合后;(d)电极切断前 SEM 图像(线宽 $100\ \mu\text{m}$,放大倍数 50X),
(e)、(f)、(g)电极愈合后的 SEM 图像(线宽为 100 、 40 和 $10\ \mu\text{m}$,放大倍数为 50X、500X 和 1 000X)

Fig 5 CMWCNT-PVA Self-healing electrode(a) Before cutting; (b) After cutting; (c) After healing; (d) SEM images before electrode cutting(line width $100\ \mu\text{m}$, magnification 50 X); (e), (f), (g) SEM images after electrode healing(line width 100, 40 and $10\ \mu\text{m}$, magnification 50 X, 500 X and 1 000 X)

进行 CMWCNT-PVA 柔性自愈合电极在切断-自修复过程中电性能变化的测试,将 CMWCNT 含量为 23.1% 的电极两端接上 SMU 数字源表,在通电情况下观察电极切断和愈合过程中输出电流的变

化,其采集时间-电流变化曲线如图 6 所示。

从图 6 可知,在切断过程中电流在慢慢变小;在切断后,电极没有完全分开,仍然有部分可能存在接触情况,故电流在 $0\ \text{mA}$ 附近波动。在 $24.8\ \text{s}$ 时,对

电极断开部分喷洒少许水雾,此时电极遇水触发自愈合功能,可以看到,断开的表面刚遇水时就进行了自修复,这时输出电流约 8 mA 左右,随着时间的增长,输出电流持续上升,这是因为断开处自愈合程度越来越大;直到 35.2 s 时输出电流恢复到切断前的 16.6 mA,且后续电流维持到此数值附近,表明此时 CMWCNT-PVA 已经完全愈合,整个愈合过程约 10 s。第二次愈合过程是在 77.2 ~ 88.2 s,表明该柔性自愈合电极的自愈合时间约为 10 s。

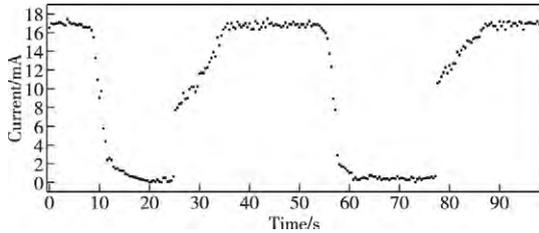


图 6 CMWCNT-PVA 电极切断自愈过程时间电流变化曲线
Fig 6 Current variation of electrode cut-off self-healing process

对自愈合电极进行切断前和愈合后疲劳测试,测试方法是将电极在切断前进行 1 000 次 78° 循环弯曲测试,1 000 次后对电极表面进行切断,待愈合后再进行 1 000 次 78° 循环弯曲测试,测试过程中观察其电流变化,并且每 20 个循环取一个点,绘制循环次数-电流变化曲线,如图 7 所示。

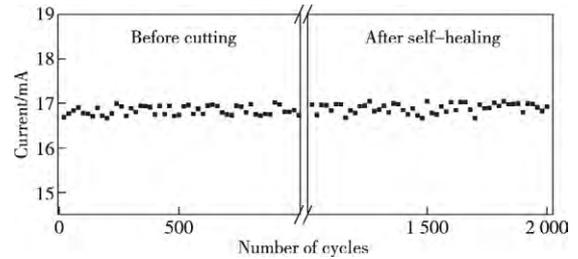


图 7 CMWCNT-PVA 自愈合电极循环弯曲次数和电流变化曲线

Fig 7 CMWCNT-PVA Self healing electrode cycle bending times and current variation curve

从图 7 中可以看出,由于 CMWCNT-PVA 内部的互连网络对 78° 弯曲具有高度稳定,因此在切断前的 1 000 次循环测试中,电流在切断前重复循环测试中是恒定。在愈合过程之后重复弯曲循环测试期间,电流依然恒定;结果表面愈合点恢复良好,没有变形,仍然具备优异柔韧性。

2.3 CMWCNT-PVA 自愈合电极在电路中的应用

将 CMWCNT-PVA 自愈合电极用于发光二极管(LED)等器件的电子电路中,观察其实际使用性能,如图 8 所示。自愈合电极与铜导线、红色 LED 和外接电源相连;其中 LED 与电极的连接处用银胶固定好,铜导线与电极的连接处用银胶和胶带固定好,避免使用过程中 LED 和导线的脱落。连接电路

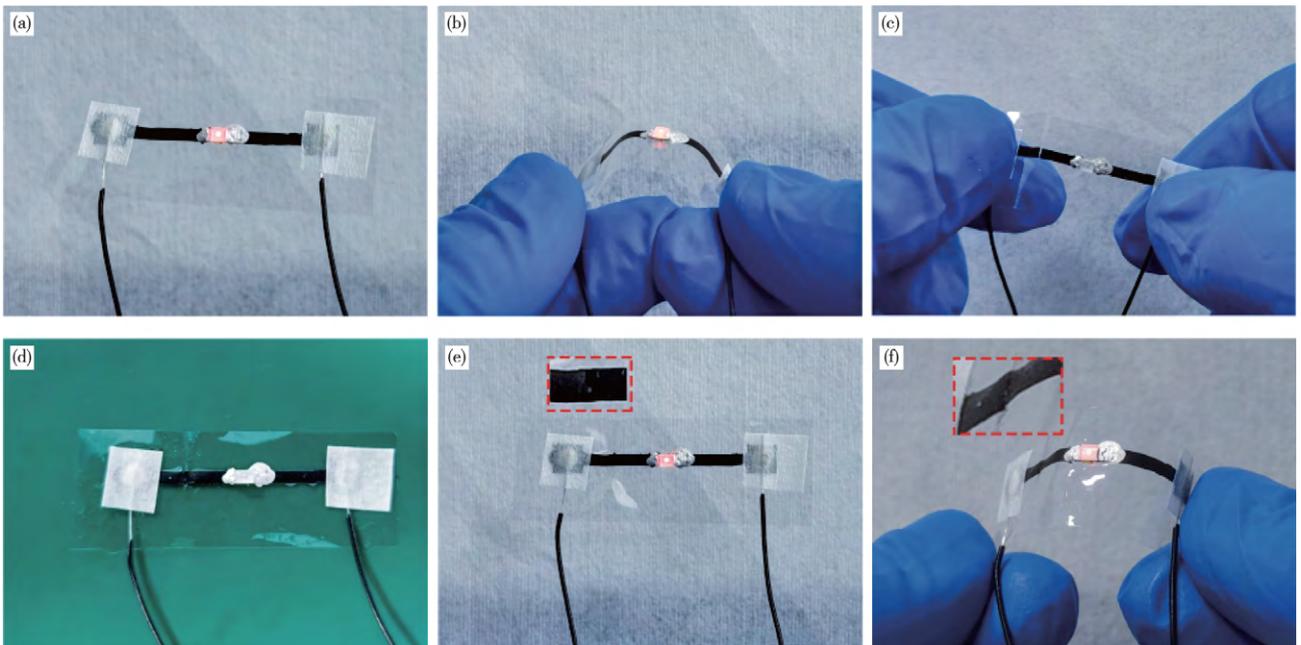


图 8 带有 LED 贴片电路的电极实物图:(a)断裂前;(b)断裂前弯曲;(c)断裂后;(d)愈合后;(e)愈合后接通电源未弯曲;(f)愈合后接通电源并弯曲

Fig 8 Physical diagram of electrode with LED patch circuit:(a)Before fracture;(b)Before fracture;(c)After fracture;(d)After healing;(e)After healing, the power is turned on and not bent;(f)After healing, the power is turned on and bent

后,红色 LED 亮起,因为 CMWCNT-PVA 电极的导电性足以点亮 LED,同时在弯曲过程中并不会影响 LED 的发光强度,如图 8(a)和 8(b)所示。当自愈合电极断裂后,电阻大大增加,LED 熄灭。对电极断裂处喷洒少许水雾触发其自修复过程,电极愈合后如图 8(d)所示,在电极愈合过程后继续外接直流电源,红色 LED 灯再次亮起,因为愈合后电极的电导率与原始电极电导率相似,同时在弯曲过程中 LED 的发光强度并没发生改变,表面愈合后的电极其导电性能与原始电极一致且并不会受弯曲的影响,仍具备良好的柔韧性。

将 CMWCNT-PVA 电极用于二极管矩阵电路中,通过设计制备成合肥的首字母 HF 制备发光图案,观察其使用状态如图 9 所示。将 CMWCNT-PVA 油墨通过掩模版在 PVA 薄膜上利用丝网印刷完成图案化自愈合柔性电路的制备。利用银胶将红色 LED 贴片和电路连接处进行固定,另一方面用银胶和聚酰亚胺(PI)胶带将铜导线和电路进行连接,可有效防止 LED 和铜导线在使用过程中脱落,如图

9(a)所示。由 CMWCNT-PVA 所制备的自愈合电路具有良好的导电性,接通电源后能够点亮所有的 LED 灯,黑暗环境下展示 HF 图案如图 9(b)所示。随后,使图 9(c)中连接蓝色虚线框 LED 的电路断裂一部分,连接橙色虚线框的 LED 的电路全部断裂,蓝色虚线框里 LED 的电路只断裂了一部分,故接通电源后仍然有部分电流通过,但是发光强度大大减小,而连接橙色虚线框里 LED 的电路全部断裂,没有电流的通过,故而 LED 灯熄灭。在该自愈合柔性电路的表面喷洒少许水雾,触发电路中的自修复机制,10 s 后 LED 灯再次点亮如图 9(d)所示,表明该电极的自愈合特性并不会影响其在大规模使用过程中的导电性。由于 CMWCNT-PVA 电极自身的柔性以及银胶和 PI 胶带将 LED 和铜导线进行固定,避免了 LED 和铜导线的脱落,该 LED 发光矩阵具备优良的柔韧性,能够进行扭转如图 9(e)所示,同时良好的柔韧性能够使它随意的包覆在不平整的曲面上,比如缠绕在手指上如图 9(f)所示。

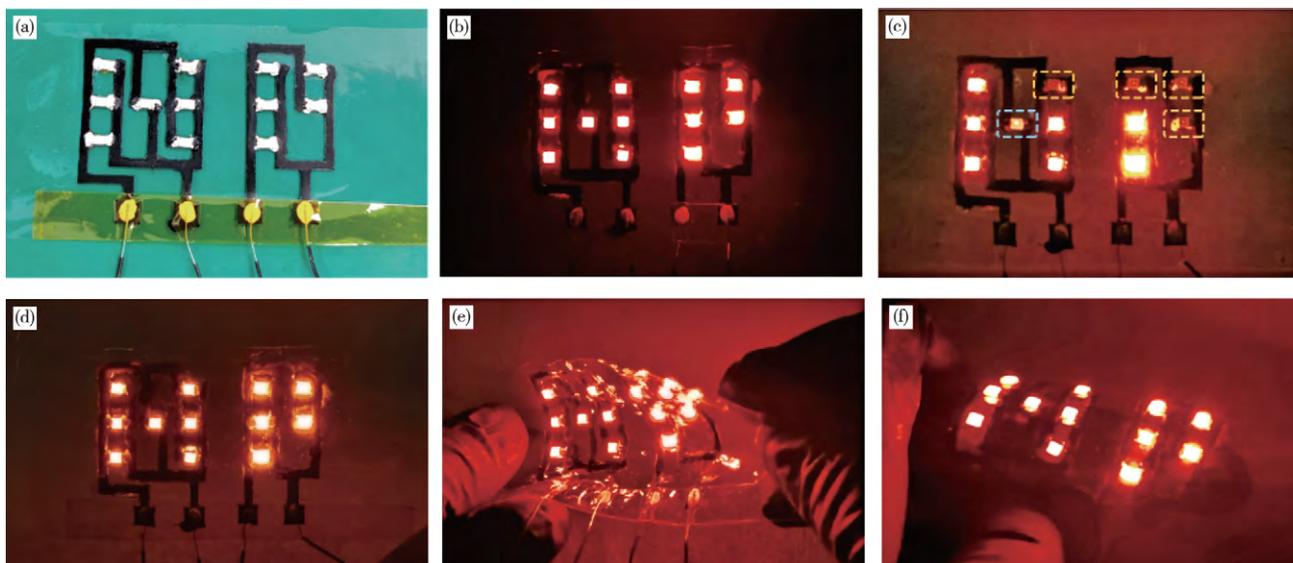


图 9 连接 LED 矩阵的自愈合柔性电路:(a)、(b)通电前后;(c)电极少许断裂;(d)断裂后愈合;(e)自愈后电路扭转;(f)自愈后电路缠绕在手指上

Fig 9 The self-healing flexible circuit connecting the LED matrix: (a), (b) Before and after power on; (c) The electrode is slightly broken; (d) Healing after fracture; (e) The circuit is twisted after self-healing; (f) The circuit is wound on the finger after self-healing

3 结论

开发了一种简单、清洁且普遍适用的方法,用于制造具有出色自愈能力的柔性电路。通过 CMWCNT-PVA 复合材料在功能层中用作基材和黏合剂。使用丝网印刷技术完成了图案化柔性自愈合电路的制备,表现出了优异的性能和自愈能力。

对受损部位喷洒水雾,导电层和基底都能可以在 10 s 内进行自行修复。在愈合后的电路中,即便是在大变形下也能保持优异的导电性和稳定性。通过柔性电路的设计完成了发光二极管阵列的制备,呈现出 HF 发光图案。这些结果说明了设计的自愈合柔性电极在柔性电子器件领域具有较大的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] HUANG Y, SONG Y, GOU L, et al. A novel wearable flexible dry electrode based on cowhide for ECG measurement[J]. *Biosensors*, 2021, 11(4): 101-107.
- [2] WANG C, XIA K, WANG H, et al. Advanced carbon for flexible and wearable electronics [J]. *Advanced materials*, 2019, 31(9): 1801072. <https://doi.org/10.1002/adma.201801072>.
- [3] WANG Y, LI K, LI X, et al. Electro-thermally driven flexible robot arms based on stacking-controlled graphite nanocomposites [J]. *Carbon*, 2019, 152: 873-881.
- [4] HAN J, YANG J, GAO W, et al. Ice-templated, large-area silver nanowire pattern for flexible transparent electrode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(16): 2010155. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010155>.
- [5] LIU C, HUANG N, XU F, et al. 3D printing technologies for flexible tactile sensors toward wearable electronics and electronic skin[J]. *Polymers*, 2018, 10(6): 629-635.
- [6] ZHANG G, ZHANG R, LING X, et al. A foldable, extra lightweight, flexible electrode; Chopped carbon fiber paper for growth of three-dimensional copper(II) hydroxide nanorod arrays[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 883: 160691. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160691>.
- [7] MA L, BI Z, ZHANG W, et al. Synthesis of a three-dimensional interconnected oxygen-, boron-, nitrogen-, and phosphorus tetratomic-doped porous carbon network as electrode material for the construction of a superior flexible supercapacitor [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12(41): 46170-46180.
- [8] XU K, LU Y, TAKEI K. Multifunctional skin-inspired flexible sensor systems for wearable electronics[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(3): 1800628. <https://doi.org/10.1002/admt.201800628>.
- [9] LI H, ZHANG J, CHEN J, et al. A supersensitive, multidimensional flexible strain gauge sensor based on Ag/PDMS for human activities monitoring [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-9.
- [10] LUO Z, CHEN J, ZHU Z, et al. High-resolution and high-sensitivity flexible capacitive pressure sensors enhanced by a transferable electrode array and a micropillar-PVDF film[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(6): 7635-7649.
- [11] BANG J, LEE W S, PARK B, et al. Highly sensitive temperature sensor; Ligand-treated Ag nanocrystal thin films on PDMS with thermal expansion strategy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(32): 1903047. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903047>.
- [12] LI Z, CHANG S, KHUJE S, et al. Recent advancement of emerging nano copper-based printable flexible hybrid electronics[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 6211-6232.
- [13] PARK M, PARK J, JEONG U. Design of conductive composite elastomers for stretchable electronics[J]. *Nano Today*, 2014, 9(2): 244-260.
- [14] DONG G, LIU S, PAN M, et al. Bioinspired high-adhesion metallic networks as flexible transparent conductors [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(8): 1900056. <https://doi.org/10.1002/admt.201900056>.
- [15] GONG S, YAP L W, ZHU B, et al. Multiscale soft-hard interface design for flexible hybrid electronics[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(15): 1902278. <https://doi.org/10.1002/adma.201902278>.
- [16] ISLAM S, BHAT G. Progress and challenges in self-healing composite materials[J]. *Materials Advances*, 2021, 2(6): 1896-1926.
- [17] MA J, LEE G H, KIM J H, et al. A transparent self-healing polyurethane-isophorone-diisocyanate elastomer based on hydrogen-bonding interactions [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(4): 2497-2505.
- [18] ZHANG X, TANG Z, TIAN D, et al. A self-healing flexible transparent conductor made of copper nanowires and polyurethane [J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 90: 175-181.
- [19] HUYNH T P, HAICK H. Self-healing, fully functional, and multiparametric flexible sensing platform [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(1): 138-143.
- [20] CHEN J, LIU J, THUNDT T, et al. Polypyrrole-doped conductive supramolecular elastomer with stretchability, rapid self-healing, and adhesive property for flexible electronic sensors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(20): 18720-18729.
- [21] 邓珺. 医用钛合金表面羧基化碳纳米管涂层的制备及其生物摩擦学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- DENG Jun. Preparation and biotribological properties of carboxylic carbon nanotube coating on medical titanium alloy [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2020.

(编辑 崔颖)