

聚离子液体基导电弹性体研究进展

王弘宇^a, 张莹^a, 刘娜^{*b}, 房大维^{*b}

(辽宁大学 a. 化学学院, b. 稀散元素化学研究所, 辽宁 沈阳 110036)

摘要:随着信息技术和人工智能的飞速发展,传统的刚性电子材料难以满足人们对柔性、可拉伸的要求,柔性电子材料应运而生,这种材料以其卓越的可拉伸、高导电特性和广泛的应用前景成为合成领域的研究热点。聚离子液体基导电弹性体作为一种新型柔性离子导体材料,既保留了离子液体不易燃、热稳定性好、电化学窗口宽和离子导电率高等优良特性,又兼具聚合物易加工、结构可调的优点,有效克服了凝胶类材料中存在的溶剂泄露、环境稳定性较差等问题,因此设计开发无溶剂聚离子液体基导电弹性体成为柔性材料领域的重点。通过分析文献,总结了近年来国内外聚离子液体基导电弹性体材料的研究现状,主要从弹性体的微观组成出发,详细介绍了单组分、双组分、交联结构、掺杂/共混等多种类型的聚离子液体基导电弹性体,并对机械性能、电化学性能和自愈合等性能方面进行了详细分析,随后对其在摩擦电纳米发电机、柔性可穿戴传感器、电致发光器件等领域的实际应用进行了归纳总结,最后对该类弹性体未来的发展方向与趋势进行了展望。

关键词:柔性离子导体;聚离子液体;导电弹性体;微观组成;无溶剂

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)05-0039-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0011

Research Progress of Poly(ionic Liquid)-Based Conductive Elastomers WANG Hong-yu^a, ZHANG Ying^a, LIU Na^{*b}, FANG Da-wei^{*b} (a. College of Chemistry, b. Institute of Rare and Scattered Elements, College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: With the rapid development of information technology and artificial intelligence, traditional rigid electronic materials are difficult to meet people's requirements for flexibility and stretchability. Flexible electronic materials come into being. This material has become a research hotspot in the field of synthesis due to its excellent stretchability, high electrical conductivity and wide application prospects. Poly(ionic liquid)-based ionic conductive elastomers (PIL-ICEs) are a new flexible ionic conductive materials. It is not only retains the excellent characteristics of non-flammable ionic liquid, good thermal stability, wide electrochemical window and high ionic conductivity, but also has the advantage of easy processing and adjustable structure of the polymer, which effectively overcome the problem of solvent leakage and poor environmental stability in gel-like materials. Therefore, design and development of solvent-free polyionic liquid-based conductive elastomers has become the focus of flexible electronic materials. The research status of PIL-ICEs in recent years was summarized by analyzing the literatures, which started from the microscopic composition of the elastomers, including single-component, two-component, cross-linked structure, doping/blending and other types of polyionic liquid-based conductive elastomers. Then the mechanical property, electrochemical property and self-healing property were analyzed in detail. Subsequently, the practical applications of PIL-ICEs in the fields of triboelectric nanogenerators, flexible wearable sensors, and electroluminescent devices were summarized in detail. Finally, the future development direction and trend of PIL-ICEs were prospected.

Key words: flexible ion conductor; poly(ionic liquid); conductive elastomer; microcosmic composition; solvent-free

柔性可穿戴电子由于其柔韧性高、制备成本低、可与人体兼容等优势,在柔性传感、人机交互、健康监测等新兴领域具有广阔的应用前景^[1-3]。

通过将导电离子引入柔性聚合物机制构建的离子导体由于其高透明性、仿生的离子传导和良好机械柔韧性,是制备柔性电子传感器的理想材料。

收稿日期:2025-01-16;修回日期:2024-02-06

基金项目:国家自然科学基金项目(22303036, 22173039);辽宁省教育厅面上项目(揭榜挂帅服务地方项目)(JYTMS20230763);辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金资助项目(LJKLJ202420)。

作者简介:王弘宇(2000-),男,辽宁盘锦人,硕士生,主要研究方向为咪唑型聚离子液体基导电弹性体的合成及性能研究。

通讯作者:刘娜, E-mail: liuna@lnu.edu.cn;房大维, E-mail: dwfang@lnu.edu.cn。

离子导体主要分为离子导电水凝胶^[4]、离子凝胶^[5]和离子导电弹性体^[6]。由于离子导电水凝胶和离子凝胶存在着溶剂易泄露、机械性能差等问题,限制了它们的广泛应用。而离子导电弹性体具有良好的热稳定性和非挥发性,以及较高的离子导电性,在构建高稳定柔性离子传感器方面展现出独特的优势。因此构建高性能无溶剂的离子导电弹性体成为高分子合成领域的研究热点与重点。

无溶剂离子导电弹性体主要由弹性聚合物网络和可以自由移动的离子组成。它主要分为外加导电填料的离子导电弹性体^[7]和基于聚离子液体的无溶剂离子导电弹性体^[8]。现今,大多数课题组研究的都是引入外加导电填料的离子导电弹性体,但是外加填料和聚合物基质之间的相容性直接影响离子弹性体的机械性能,而利用离子液体聚合得到的聚离子液体基导电弹性体(Poly(ionic liquid)-based Ionic Conductive Elastomers, PIL-ICEs)既保留了离子液体不易燃、热稳定性好、电化学窗口宽和离子电导率高等优良特性^[9],又兼具聚合物易加工、结构可调的优点,在柔性传感、储能及能量收集等领域展现出了广泛的应用潜力^[10,11]。本综述主要从以下 3 个部分对其进行介绍:1) PIL-ICEs 的研究现状,主要从弹性体的微观组成出发,并对力学强度、断裂应变、离子电导率等性能进行详细分析;2) PIL-ICEs 的实际应用;3) PIL-ICEs 的展望。

1 PIL-ICEs 的研究现状

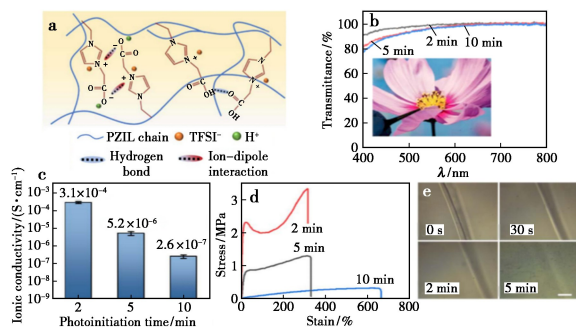
根据目前文献的报道,对 PIL-ICEs 的微观组成进行了分类,主要分为单组分^[12]、双组分^[13]、交联结构^[14,15]、掺杂/共混^[16,17]等。针对其微观组成,本文从合成方法、性能调控等方面进行了详细介绍。

1.1 单组分 PIL-ICEs

将带有 C=C 双键的离子液体单体直接均聚合可以得到单组分 PIL-ICEs。在此过程中,科研人员通常会调控离子液体单体的阴阳离子构型,如在阳离子取代基上引入功能化能团(如羧基或羟基)^[18]或改变阴离子种类^[19]。与其他设计策略相比,这种方法减少了生产时间和成本,同时提高了制备效率,单组分 PIL-ICEs 通常采用自由基聚合法制备得到。

2022 年, Li 等^[20]以羧基功能化的离子液体

作为单体,采用光引发自由基聚合法制备得到了一种单组分聚两性离子液体基弹性体(Poly-Zwitterionic Liquid, PZIL)。如图 1a 所示, PZIL 弹性体中存在着多重协同增效的超分子作用力,羧基与羧基之间可形成分子间氢键,部分解离的羧基阴离子和咪唑环阳离子间存在着离子-偶极作用。该团队设计的弹性体具有较高的透明度,最高可达 92%(图 1b),较高的透明度使其可以应用于触摸屏、离子皮肤等不同的场景中。PZIL 弹性体的导电性能和力学性能与光照时间有关(图 1c, 1d),增加光照时间, PZIL 弹性体的离子导电率随之降低,断裂应变随之减小。通过调节光照时间, PZIL 弹性体的离子导电率最高可达 $3.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 断裂应变最高可至 660%, 另外光照时间 2 min 时 PZIL 弹性体可在 5 min 内基本自愈(图 1e)。总的来说,该团队通过引入羧基功能化基团赋予了弹性体优异的各项性能,并通过调节光照时间设计了兼具导电性、自愈合性、拉伸性的 PIL-ICEs。



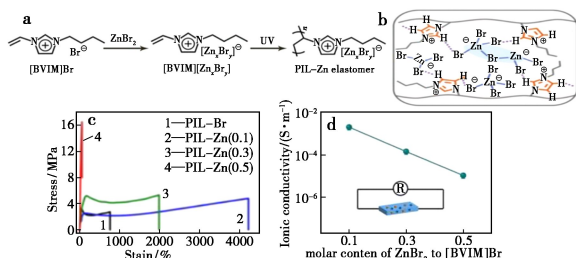
a. PZIL 弹性体的微观结构及存在的超分子作用力;
b. PZIL 弹性体的紫外透明度; c. PZIL 弹性体的离子电导率与光照时间的关系; d. 不同光照时间 PZIL 弹性体的应力应变曲线; e. PZIL 弹性体的在 5 min 的自愈合过程

图 1 PZIL 弹性体的结构与性能^[20]

Fig.1 Structure and Properties of PZIL Elastomer^[20]

2024 年, Li 等^[21]同样设计了一种单组分 PIL-ICEs。与 PZIL 弹性体的设计理念不同,该课题组的创新之处在于引入配位型阴离子(ZnBr_2),并通过调节 ZnBr_2 的添加量调控弹性体的各项性能。仍采用光引发聚合制备了 PIL-Zn 均聚物弹性体(图 2a), PIL-Zn 弹性体中同样存在多重作用力, Zn^{2+} 可与卤素离子配合形成配位阴离子,并作为物理交联中心,与咪唑阳离子通过分子间和分子内氢键形成超分子网络结构(图 2b),这些作用力赋予了弹性体优异的力学性能(断裂强度可达 4 MPa, 断裂应变最高达 4220%, 图

2c)和导电性能(导电率可达 2×10^{-3} S/cm,图 2d),这是大多数聚离子液体基均聚物弹性体所不具备的。



a. PIL-Zn 弹性体的制备过程(引入配位型阴离子及紫外光聚合过程); b. PIL-Zn 弹性体的微观结构及分子间氢键、配位键示意图; c. PIL-Zn 弹性体的应力应变曲线; d. PIL-Zn 弹性体的离子导电率与 ZnBr_2 占比的关系

图 2 PIL-Zn 弹性体的制备与性能表征^[21]

Fig.2 Preparation and characterization of PIL-Zn elastomer^[21]

1.2 双组分 PIL-ICEs

双组分聚离子液体基导电弹性体一般指由两种单体共聚合得到的弹性体。共聚合方法为开发高性能离子导电弹性体材料提供了更多可能性,通过结合不同单体的特性,可以创造出具有独特性能的新型材料。对聚离子液体基导电弹性体来说,一般与丙烯酸酯类单体共聚,含有不同官能团的共聚单体可以赋予弹性体不同的特性^[22]。目前大多数课题组仍采用自由基聚合制备 PIL-ICEs。

2021 年, Ming 等^[23]采用光引发自由基聚合设计了一种基于离子偶极作用的双组分聚离子液体基导电弹性体,并将其命名为本征导电聚合物

(Intrinsically Conducting Polymer, ICP)。在这项工作中,离子液体单体中的咪唑阳离子和丙烯酸六氟丁酯单体中的 C—F 键形成了离子偶极作用(图 3a、3b),该作用力赋予了弹性体良好的力学(断裂应变最高可超过 1800%,图 3c)、自愈合性能(图 3d)。通过增加离子液体单体的含量, PIL-ICEs 的导电性随之增强,最高可达 6.40×10^{-6} S/cm,这可能与 TFSI 阴离子基团的含量增长有关。较高的导电性和自愈能力使 ICP 弹性体有望应用于电致发光器件领域中。

与光引发聚合不同,2023 年, Gong 等^[24]以偶氮二异丁腈(Azodiisobutyronitrile, AIBN)为引发剂,以具有高疏水性的丙烯酸氧乙基三甲基铵双三氟甲磺酰亚胺盐([ATAC][TFSI])作为离子液体单体,高柔性的丙烯酸丁酯(Butylacrylate, BA)作为共聚单体,采用原位热引发聚合设计了一种双组分聚离子液体基弹性体(Poly(ionic liquid) Elastomer, PILE,图 4),该团队将[ATAC][TFSI]与 BA 的物质的量比为 1:3、1:5 和 1:10 的弹性体命名为 PILE-1、PILE-2、PILE-3。

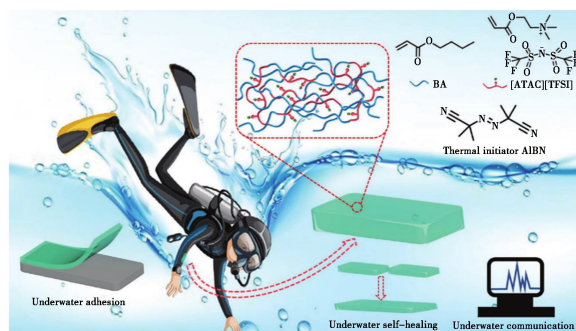
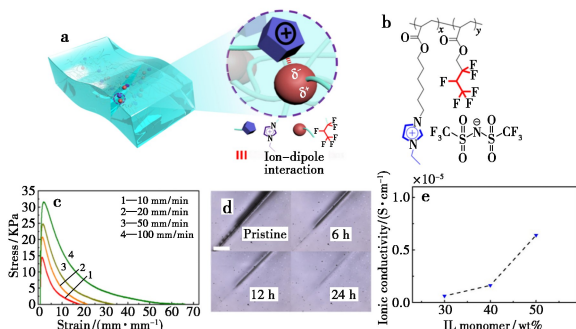


图 4 PILE 弹性体的制备及应用^[24]

Fig.4 Preparation and application of PILE elastomer^[24]

与 ICP 弹性体类似, PILE 弹性体具有可调节的各项性能。可以看出, PILE 弹性体的最大断裂应变超过了 3000%(图 5a),随着离子液体单体占比的增加,弹性体的断裂应力随之增大(最高可达 0.7 MPa),离子导电率也随之增加,3 个比例弹性体的离子导电率均超过 10^{-5} S/m(图 5b)。另外, PILE 弹性体的水接触角均超过了 90° ,表现出较高的疏水能力(图 5c)。从微观机理角度出发, PILE 弹性体内存在疏水相互作用和阴阳离子间静电相互作用,多重协同的超分子作用力赋予了弹性体优异的粘附及自愈合能力,值得一提的是,该弹性体在水下仍可保持一定的粘附和自愈合能力(图 5d、5e),可进一步加工实现在水下的

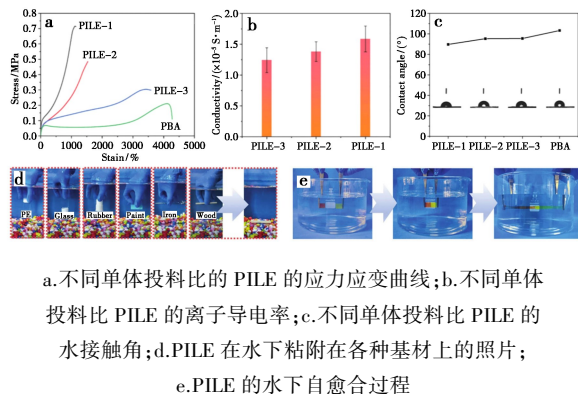


a. ICP 弹性体的设计与结构; b. ICP 弹性体的化学结构; c. 不同拉伸速率下 ICP 弹性体的应力应变曲线; d. ICP 弹性体在 24 h 内的自愈合过程; e. ICP 弹性体离子导电率与 IL 单体占比的关系

图 3 ICP 弹性体的制备与性能表征^[23]

Fig.3 Preparation and characterization of ICP elastomer^[23]

应用。



a.不同单体投料比的 PILE 的应力应变曲线;b.不同单体投料比 PILE 的离子导电率;c.不同单体投料比 PILE 的水接触角;d.PILE 在水下粘附在各种基材上的照片;
e.PILE 的水下自愈合过程

图 5 PILE 弹性体的性能表征^[24]

Fig.5 Properties of PILE elastomer^[24]

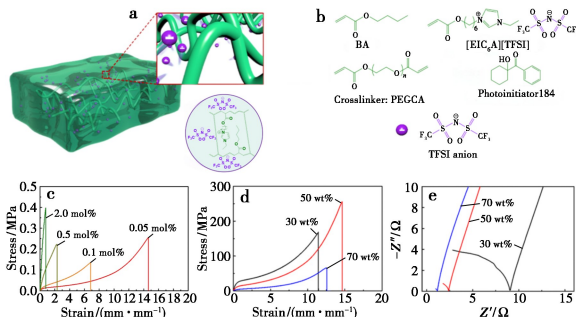
必须指出的是,ICP 弹性体和 PILE 弹性体的导电性和断裂应力不如前文提到的单组分弹性体,如何提升共聚物弹性体的离子导电率和力学性能同样需要进一步的探索与研究。

1.3 交联结构 PIL-ICEs

为解决弹性体力学强度较低的问题,科研人员设计了交联结构弹性体。与氢键、离子偶极作用等较弱的物理交联相比,大多数课题组选择加入交联剂形成化学交联结构。目前常见的交联剂包括聚乙二醇二丙烯酸酯 (Polyethylene Glycol Diacrylate, PEGDA)、N,N'-双(丙烯酰基)胱胺 (Bis Acryloyl Cystamine, BAC) 等,PEGDA 交联剂中含有醚基柔性链段,可以在提升弹性体的力学强度的同时保持一定的柔性,常被用于设计聚离子液体基导电弹性体^[25]。

2021 年,Ming 等^[26]采用紫外光引发聚合设计了交联结构的 PIL-ICEs,并将其命名为离子弹性体 (Ionoelastomer)。该设计中,1-(6-(丙烯酰氧基)-己基)-3-乙基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐 (离子液体单体, [EIC₆A][TFSI]) 和丙烯酸丁酯 (BA) 单体被固定在弹性体网络中,而自由移动的 TFSI 阴离子赋予了弹性体一定的导电性 (图 6a、6b)。与 ICP 弹性体不同, Ionoelastomer 中引入了柔性的 PEGDA 交联剂,这极大地提升了弹性体的力学强度,可以看出,加入交联剂的量为 0.05% 时,弹性体的断裂应力仍超过 200 kPa (图 6c)。另外通过调节 [EIC₆A][TFSI] 离子液体单体含量,弹性体的断裂应变最高可达 1460%,离子导电率最高可至 8.58×10^{-5} S/cm (图 6d、6e)。较高的力学性能和导电性能使 Ionoelastomer 可应用于可穿戴传感器、制动器等不同

的领域。值得注意的是,加入 PEGDA 的量超过 0.5% 时, Ionoelastomer 的断裂应变急降至 200% 左右,如何优化交联剂的结构进而解决此类问题是科研工作者需要研究的一个热点。



a.离子弹性体的设计与结构;b.单体、交联剂、光引发剂和阴离子基团的化学结构;c.交联剂含量对离子弹性体力学性能的影响;d.单体投料比对离子弹性体力学性能的影响;e.单体投料比对弹性体电化学性能的影响

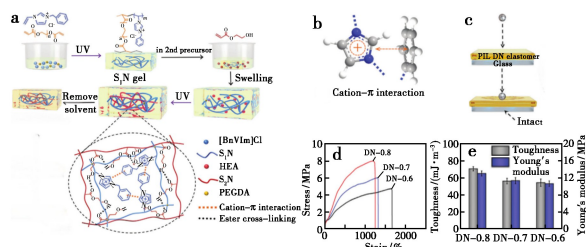
图 6 离子弹性体的制备与性能表征^[26]

Fig.6 Preparation and characterization of Ionoelastomer^[26]

上述提到的弹性体都是单网络结构 (Single-Network, SN) 弹性体,其存在着强度和柔韧性无法并存的问题,因此科研人员在单网络结构弹性体的基础上设计出了双网络结构 (Double-Network, DN) 弹性体。双网络结构弹性体是一种由两个不同性质的聚合物网络相互贯穿形成的具有新颖交联结构的弹性体,这两个网络通过两步聚合过程形成,第一网络通常在第二网络形成之前制备。与 SN 结构相比, DN 结构弹性体通常表现出更高的韧性、杨氏模量和强度,这是因为 DN 弹性体的两种网络交联密度不同,通常一个是高度交联的硬网络,另一个是低度交联的软网络。这种结构使得 DN 弹性体在保持柔韧性的同时,也能展现出较高的模量和强度, DN 弹性体中的硬网络在受到外力时首先发生断裂,耗散能量,而软网络则维持材料的整体结构,避免了应力集中,从而显著提高了材料的韧性^[27]。

2024 年, Li 等^[28]采用两步光引发聚合法设计了一种具有高抗冲击性的 PIL 双网络弹性体。该设计中,首先通过光聚合法,在离子液体单体 1-苄基-3-乙基咪唑盐 ([BnVIm]Cl) 中加入交联剂 PEDGA 制备了第一个交联的 PIL 网络 (S₁N), 将 S₁N 浸入丙烯酸羟乙酯 (HEA) 的甲醇溶液中,之后经过第二次光聚合形成与 S₁N 互穿的第二个 PHEA 网络 (S₂N), 除去溶剂最终得到 PIL DN 弹性体 (图 7a)。该弹性体中存在着多重

超分子作用力, S_1N 网络中苯环和咪唑环阳离子间可以形成阳离子- π 相互作用(图 7b), 该作用作为“牺牲键”显著增加了共价键断裂阈值, 使弹性体表现出了较强的非共价内聚力; S_2N 网络中存在着分子间氢键, 这赋予了 PIL DN 弹性体较高的弹性和可变形性, 两种网络的协同效应赋予 PIL DN 弹性体高抗冲击性, 可以保护玻璃免受冲击(图 7c)。与大部分 SN 弹性体相比, PIL DN 双网络弹性体表现出了优异的力学性能, PIL DN 弹性体的断裂应力和杨氏模量最高可达 8.00 MPa、13.64 MPa, 远超单网络弹性体(图 7d、7e)。综上所述, 具有较强力学性能的 DN 弹性体可更多应用于制作防弹衣抗冲击材料中。



a. PIL DN 弹性体的制备过程及微观结构; b. 阳离子- π 相互作用示意图; c. PIL DN 弹性体抵抗冲击示意图; d. 不同 S_1N 网络占比的 PIL DN 弹性体的应力应变曲线; e. 不同 S_1N 网络占比的 PIL DN 弹性体的韧性和杨氏模量

图 7 PIL DN 双网络弹性体的制备及性能表征^[28]

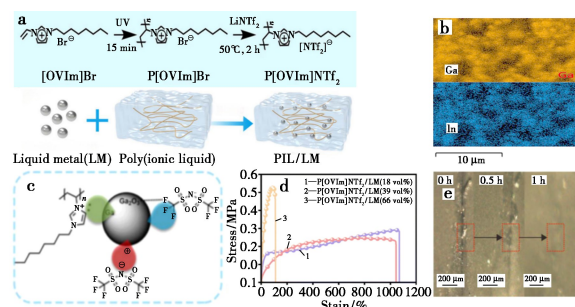
Fig.7 Preparation and characterization of PIL DN double network elastomer^[28]

1.4 掺杂/共混 PIL-ICEs

均聚合和共聚合是制备聚离子液体基导电弹性体的常规策略, 在此基础上可以引入其他工艺。研究表明, 掺杂或共混工艺一般适用于凝胶类材料, 可以在配制前体溶液时加入不同材料实现掺杂^[29]。近期, 科研人员采用共混的方法, 实现了 PIL 弹性体与液态金属 (Liquid Metal, LM) 共混。

2024 年, Yang 等^[30]将液态镓铜合金与聚离子液体共混, 制备了一种 PIL/LM 弹性体。LM 是指那些在常温下保持液态的金属或合金, 常见的液态金属包括汞、镓、铜及其合金等。LM 具有优异的导电性、导热性、柔性及自修复特质, 这些优势可以与 PIL-ICEs 弹性体互补。该团队首先采用均聚合的方法制备了 $P[OVIm]NTf_2$ 弹性体, 将弹性体溶解在 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 然后加入液态金属 (LM) 并使用超声粉碎机处理 2 h 以实现均匀分散, 将混合物倒入模具中, 并在 80 °C 下干燥 48 h 以除尽 DMF 溶剂, 最终得到

PIL/LM 弹性体(图 8a)。元素分布图表明, Ga、In 元素已均匀分散在 PIL/LM 弹性体中(图 8b)。该弹性体中同样存在着多重相互作用力, LM 中的金属离子与 NTf_2 阴离子之间存在着静电相互作用, 咪唑环中 N 原子周围的孤对电子和 Ga 之间存在强界面相互作用, LM 表面部分氧化的 Ga_2O_3 与 C—F 键间可能存在偶极相互作用(图 8c), 这些相互作用赋予了 PIL/LM 弹性体较强的力学性能(最高断裂应变超过了 1000%, 图 8d)和自愈合性能(1 h 内实现完全自愈, 图 8e)。

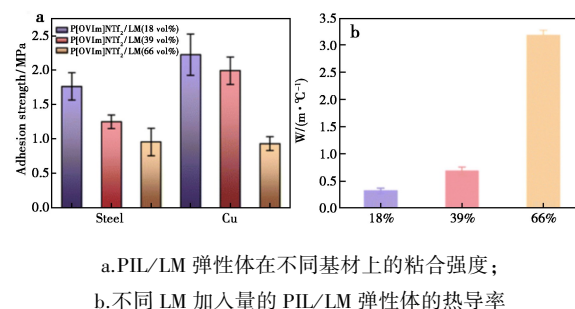


a. PIL/LM 弹性体的制备过程及共混示意图; b. PIL/LM 弹性体中 Ga、In 元素的分布图; c. PIL/LM 弹性体中存在的静电相互作用等超分子作用力; d. 不同 LM 加入量的 PIL/LM 弹性体的应力应变曲线; e. PIL/LM 弹性体在 1 h 内的自愈合过程

图 8 PIL/LM 弹性体的制备及性能表征^[30]

Fig.8 Preparation and characterization of PIL/LM elastomer^[30]

此外, 该设计策略赋予了 PIL/LM 弹性体优异的粘附能力和导热能力, 弹性体在不同基材上的粘附强度均超过了 1 MPa, 在铜片上的粘附强度最高可接近 2.5 MPa(图 9a), 优异的粘附能力使该弹性体可被用作胶粘剂。另外, 随着 LM 加入量的增加, 弹性体的热导率随之增强(图 9b), 最高可致 3.2 W/(m·K), 较高的热导率使其可以用于制造高效的散热器进而提高柔性设备的散热性能, 这是大多数 PIL-ICEs 弹性体所不具备的。



a. PIL/LM 弹性体在不同基材上的粘附强度; b. 不同 LM 加入量的 PIL/LM 弹性体的热导率

图 9 PIL/LM 弹性体的粘附性和导热性^[30]

Fig.9 Adhesion and thermal conductivity properties of PIL/LM elastomer^[30]

总之,依据不同设计策略制备得到的聚离子液体基导电弹性体具有不同的优势,例如高导电性、高抗冲击能力、快速自愈能力等,可以根据实际需求应用于不同的领域。

2 PIL-ICEs 的实际应用

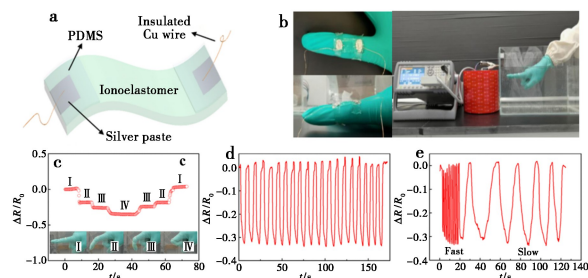
不同于传统的刚性材料,柔性离子导体具有更大的灵活性,能在弯曲、折叠、压缩或拉伸等一系列复杂形变下稳定工作^[31]。

研究表明,与环境稳定性较差、易泄露的凝胶类材料相比,无溶剂弹性体的环境适应能力更强,可以应用于更复杂的环境中,包括但不限于摩擦电纳米发电机^[32]、柔性可穿戴传感器^[33]、仿生器件^[34]、电致发光器件^[35]等等。

2.1 柔性可穿戴传感器领域

近年来,新材料和人机交互领域发展迅速,更加柔性、传输信号更加灵敏精准、监控范围更加广泛的柔性可穿戴设备成为研究热点^[36]。研究表明,不同形变下的 PIL-ICEs 弹性体的电阻值不同,依据该特性 PIL-ICEs 弹性体可被加工制作成电阻式应变传感器^[37]。

Ming 等^[26]将利用交联策略制得的 Ionoelastomer 应用于传感器领域,该团队将弹性体样品的每个端部连接一根绝缘铜导线,该绝缘铜线通过一片银膏固定,然后涂覆一层 PDMS,得到了一个简易的可在水下工作的电阻式柔性可穿戴传感器(图 10a、10b)。将该传感器固定在手指上,当手指弯曲时,相对电阻减小,当手指运动固定时,相对电阻几乎保持不变,这样即可实现对手指运动的检测(图 10c)。值得说明的是,该传感器可在较长时间内保持相对稳定的输出(图 10d),也



a. 基于 Ionoelastomer 的柔性可穿戴传感器的设计理念; b. 该传感器附着在手指上和在水下测试时的照片; c. 手指运动一个周期时信号变化; d. 信号随手指运动时间的变化; e. 手指运动频率改变时的信号变化

图 10 基于 Ionoelastomer 的柔性可穿戴传感器^[26]

Fig.10 Flexible wearable sensor based on

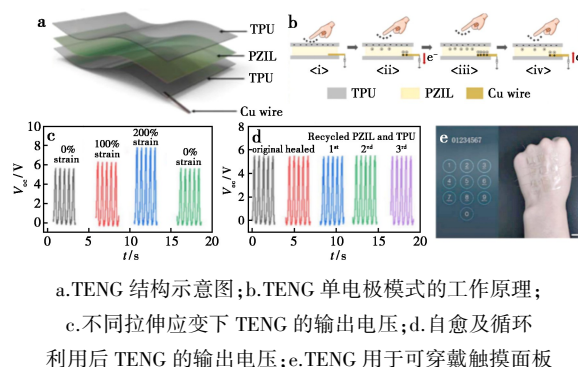
Ionoelastomer^[26]

可检测手指运动快慢,手指快速运动时输出频率随之加快,手指慢速运动时则反之(图 10e),具有较高的灵敏度。

2.2 摩擦电纳米发电机领域

摩擦电纳米发电机(Triboelectric Nanogenerator, TENG),是一种自供电装置,可以将从周围环境中收集的机械能(例如人体运动等)转化为电能,该装置最早由王中林院士于 2012 年发明^[38]。TENG 以其成本低、结构多样、输出稳定、能量转换效率高、环境适应性强、生态友好等优点受到广泛关注。PIL-ICEs 因其固有的粘附性、柔性和导电性成为制备 TENG 的良好选项,基于弹性体的 TENG 通常以接触分离、单电极模式运行^[39]。

Li 等^[20]研制的 PZIL 弹性体可被加工制作成 TENG。可以看出,TENG 被设计为“三明治”结构(图 11a),PZIL 弹性体被夹在两片 TPU 介电层薄膜中。该设计中 TENG 以单电极模式运行,通过重复地分离和接触电介质材料和 TENG 来产生交流电流(图 11b)。当 TENG 被拉伸时,开路电压 V_{oc} 随之增加,在 200% 应变时可接近 8 V (图 11c)。得益于 PZIL 弹性体优异的自愈合性和可循环利用性,TENG 在自愈合前后及多次循环利用后仍可维持稳定输出(图 11d)。最后,该团队将多个 TENG 组装成一个传感器阵列并贴在手上,制成了一个可穿戴的触摸面板(图 11e),该设计可应用于人机交互领域。

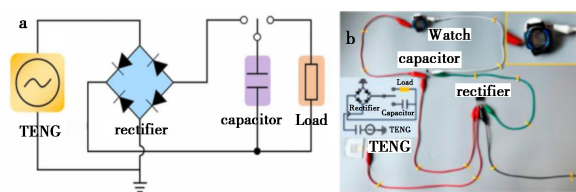


a. TENG 结构示意图; b. TENG 单电极模式的工作原理; c. 不同拉伸应变下 TENG 的输出电压; d. 自愈及循环利用后 TENG 的输出电压; e. TENG 用于可穿戴触摸面板

图 11 基于 PZIL 弹性体的摩擦电纳米发电机(TENG)^[20]

Fig.11 Triboelectric nanogenerator (TENG) based on PZIL elastomer^[20]

由聚离子液体基导电弹性体制得的 TENG 有着广泛的实际应用,还可以设计一个包含 TENG 装置的电路图(图 12a),以此实现自供电^[40]。Cao 等^[41]依据 TENG 的能量收集与转换特性实现了为电子表供电(图 12b)。



a. 含有 TENG 器件的电路图; b. 利用 TENG 为电子表供电

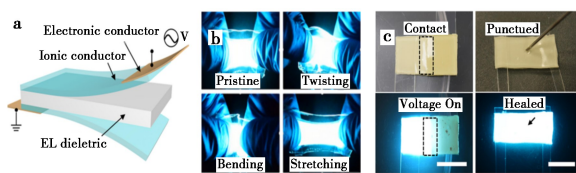
图 12 TENG 在能量收集领域的应用^[41]

Fig.12 Application of TENG in the field of energy harvesting^[41]

2.3 电致发光器件领域

电致发光器件 (Alternating-Current Electroluminescent, ACEL) 是一种在交流电驱动下能够产生电致发光的器件^[42]。这类器件因其独特的发光机制和优异的机械柔性,在柔性显示、可穿戴设备等领域展现出巨大的应用潜力^[43]。兼具光学透明性、自愈合性、柔性的聚离子液体基导电弹性体是制作 ACEL 器件的理想材料。

Ming 等^[23]基于共聚策略设计得到的 ICP 弹性体可被制成 ACEL 器件,与 TENG 相似,ACEL 也有着“三明治”结构(图 13a),电致发光层 (Electroluminescent, EL) 被包裹在两个 ICP 弹性体之中。由 ICP 弹性体制作的 ACEL 器件也有着高柔性,在弯曲、扭曲和拉伸等不同状态下仍可保持稳定(图 13b)。ACEL 器件也显示出了较强的光学快速恢复能力,切开后的两个 ACEL 器件重新接触时或是被针刺穿后,该器件仍可立即恢复发光(图 13c)。



a. ACEL 器件的结构示意图; b. 在不同形变下 ACEL 器件可稳定工作; c. 具有高自愈能力的 ACEL 器件

图 13 基于 ICP 弹性体的电致发光器件^[23]

Fig.13 Electroluminescent device based on ICP elastomer (ACEL)^[23]

综上所述, PIL-ICEs 在柔性可穿戴传感器、TENG 领域和 ACEL 器件领域都有着广泛的应用。此外,该类型弹性体还可用于储能(超级电容器)^[44]等多种领域中,期待着科研工作者的进一步研究。

3 展望

未来关于聚离子液体基导电弹性体的研究方

向主要有以下几个方面:

3.1 目前制备 PIL-ICEs 的方法通常采用光引发或者传统自由基聚合,该方法流程简易,成本较低。但是所制备的材料分子量分布较宽,且以无规结构为主,序列结构不能精准调控,很难建立 PILs 的微观结构及相互作用与性能之间的关系,因此如何构筑微观结构精确控制的聚离子液体基导电弹性体是高分子合成领域的重点。在后续的工作中可采用可逆加成-断裂链转移聚合 (Reversible Addition Fragmentation Chain-Transfer, RAFT) 或开环易位聚合 (Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP) 等制备结构明确、性能可调的 PIL-ICEs。另外,RAFT 聚合、ROMP 聚合具有适用单体范围广、快速高效和聚合后单体残余量低等优势。

3.2 目前 PIL-ICEs 的设计策略以单组分和双组分为主,面临着力学性能与导电性能或力学性能与自愈合性能间的矛盾,通过引入双网络结构、与液态金属 LM 共混成为解决该矛盾的有效途径。具体来说,可以设计一个高度交联但易脆性断裂的刚性网络(第一网络)和一个交联度较低但伸缩性好的柔性网络(第二网络),之后将二者结合形成互穿的双网络弹性体,或是将弹性体溶解在溶剂中并与液态金属(例如镓铟合金等)混合,再除去溶剂进而实现共混。但是该方法存在着材料之间的相容性问题,如何提高不同材料间的相容性是 PIL-ICEs 材料的一个研究方向。

3.3 PIL-ICEs 材料中广泛存在着各种超分子作用力,如何表征弹性体中存在的超分子作用力是目前研究的难点之一,随着科技的不断发展,目前可采用变温红外 (Temperature-Variable Infrared) 或者变温核磁 (TV-NMR) 来定性分析。另外,以离子偶极作用为例,该类型超分子作用力赋予了弹性体自愈合能力和粘附性,使其可被加工制作成胶黏剂或自愈材料。所以,将弹性体中存在的离子偶极作用等超分子作用力与其实际应用相结合或利用上述超分子作用力使弹性体可应用于更多领域是一个值得研究的热点方向。

参考文献:

- [1] Wang J Q, He N, Fei J B, Ma Z Y, Ji Z Y, Chen Z, Nie N Y, Huang Y. *J. Power Sources*, 2022, **551**: 232-190.
- [2] Park H, Kim S, Lee J, Lee I, Bontapalle S, Na Y, Sim K. *Nat. Electron.*, 2024, **7**(1): 39-50.

- [3] Fan X Y, Liu B, Ding J, Deng Y D, Han X P, Hu W B, Zhong C. *Batteries Supercaps.*, 2020, **3**(12): 1 262-1 274.
- [4] Ding Z Y, Jin H T, Ma X F, Jiang S H, Duan G G. *Chem. Reagents*, 2023, **45**(6): 61-68.
丁梓译, 金浩天, 马晓帆, 蒋少华, 段改改. 化学试剂, 2023, **45**(6): 61-68.
- [5] Fan X T, Liu S Q, Jia Z H, Koh J J, Yeo J C C, Wang C G, Surat'man N E, Loh X J, Le B J, He C B, Li Z B, Loh T P. *Hem. Soc. Rev.*, 2023, **52**(7): 2 497-2 527.
- [6] Zhang Q, Huang J J. *Chin. Adhes.*, 2024, **33**(2): 1-21.
张庆, 黄继军. 中国胶粘剂, 2024, **33**(2): 1-21.
- [7] Shi P R, Wang Y F, Wan K N, Zhang C, Liu T X. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**(22): 2 112 293.
- [8] Yu L, Huang C Z, Gong Y, Zheng S X, Zhou P P, Zhang X, Zou Z G, Lyu X. *Macromolecules*, 2024, **57**(5): 2 339-2 350.
- [9] Yao P, Hu C Z, Qin J G, Wu T Y. *Chem. Reagents*, 2024, **46**(12): 32-38.
姚培, 胡程紫, 秦建国, 吴天宇. 化学试剂, 2024, **46**(12): 32-38.
- [10] Li Q, Yan F, Texter J. *Chem. Rev.*, 2024, **124**(7): 3 813-3 931.
- [11] Chen N, Lee Y M. *Prog. Polym. Sci.*, 2021, **113**: 101 345.
- [12] Sun H B, Jiang C Y, Ning N Y, Zhang L Q, Tian M, Yuan S L. *Polym. Chem.*, 2016, **7**(24): 4 072-4 080.
- [13] Xia L, Zhang Z, Hong C Y, You Y Z. *Eur. Polym. J.*, 2020, **122**: 109 374.
- [14] Han W H, Wang Q Y, Kang Y Y, Shi L R, Long Y, Zhou X, Hao C C. *Nanoscale*, 2023, **15**(38): 15 513-15 551.
- [15] Wang Y J, Liu H F, Li P P, Wang L B. *Polymers*, 2022, **14**(7): 1 308.
- [16] Wang J Y, Chen Y S, Liu H, Lang T H, Hou Q, Wang R, Cui B W, Quan J R, Pan H X, Yang H B, Xu J X, Liu Y H. *Mech. Adv. Mater. Struct.*, 2024, **31**(14): 3 049-3 060.
- [17] Yin J J, Liu Q Q, Zhou J X, Zhang L X, Zhang Q R, Rao R D, Liu S F, Jiao T F. *RSC Adv.*, 2020, **10**(18): 10 546-10 551.
- [18] Tyagi H, Tyagi D S, Tyagi P, Tyagi P. *Asian J. Chem.*, 2011, **23**(1): 123-126.
- [19] Yang F J, Liu Q F, Wu X B, He Y Y, Shu X G, Huang J. *RSC Adv.*, 2021, **11**(56): 35 687-35 694.
- [20] Li L W, Wang J, Yang K, Guo Z H, Zhang J M, Pu X. *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**(46): 24 581-24 589.
- [21] Li L L, Wang X W, Gao S N, Zheng S J, Zou X Y, Xiong J F, Li W Z, Yan F. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(7): 2 308 547.
- [22] Hu K L, Zhang Y J, Liu S, Su C K, Sun J M, Sun X, Ma Z F, Wu Y, Li B. *Eur. Polym. J.*, 2024, **216**: 113 265.
- [23] Ming X Q, Du J Y, Zhang C G, Zhou M M, Cheng G J, Zhu H, Zhang Q, Zhu S P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**(34): 41 140-41 148.
- [24] Gong Y, Yu L, Lyu X, Zheng S X, Yu Y, Zhou P P, Luo Z Z, Zou Z G. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33**(47): 2 305 314.
- [25] Alavarse A C, Frachini E C G, Da S R, Lima V H, Shavandi A, Petri D F S. *Int. J. Bio. Macromol.*, 2022, **202**: 558-596.
- [26] Ming X Q, Zhang C G, Cai J J, Zhu H, Zhang Q, Zhu S P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**(26): 31 102-31 110.
- [27] Shibaev A V, Philippova O E. *Polym. Sci. Ser. C*, 2022, **64**(1): 26-39.
- [28] Li Q N, Li W Z, Liu Z Y, Zheng S J, Wang X W, Xiong J F, Yan F. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(13): 2 311 214.
- [29] Zhou H W, Zhao C, Zhao Z Y, Jiang J C, Jin H L, Wang S, Pan S, Xu M Y, Chen Y H, Jin H M. *Rare Metals*, 2024, **43**(3): 1 186-1 196.
- [30] Yang B H, Zeng J H, Liang T, Han M, Zhang C X, Xu J B, Yao Y M, Sun R. *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**(33): 22 233-22 247.
- [31] Niu W W, Liu X K. *Macromol. Rapid Commun.*, 2022, **43**(23): 2 200 512.
- [32] Xiang H, Peng L, Yang Q, Wang Z L, Cao X. *Sci. Adv.*, 2024, **10**(48): 2 291.
- [33] Liu H X, Wang L, Lin G M, Feng Y H. *Biomater. Sci.*, 2022, **10**(3): 614-632.
- [34] Kong Z, Boahen E K, Kim D J, Li F L, Kim J S, Kweon H, Kim S Y, Choi H, Zhu J, Ying W B, Kim D. *Nat. Commun.*, 2024, **15**(1): 2 129.
- [35] Wang V V, Zhao Y B, Javey A. *Adv. Mater.*, 2021, **33**(2): 2 005 635.
- [36] Li Y, Chen R X. *Chem. Reagents*, 2021, **43**(6): 718-723.
李瑜, 陈瑞雪. 化学试剂, 2021, **43**(6): 718-723.
- [37] Xie J L, Li X Q, Liu J Y, Su F F, Gao R Q, Zhang C M, Liang J H, Ji G, Yao D D, Zheng Y P. *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**(26): 16 160-16 173.
- [38] Cao X L, Xiong Y, Sun J, Xie X Y, Sun Q J, Wang Z L. *Nano-Micro Lett.*, 2023, **15**(1): 14.
- [39] Lu P, Liao X F, Guo X Y, Cai C C, Liu Y H, Chi M C, Du G L, Wei Z T, Meng X J, Nie S X. *Nano-Micro Lett.*, 2024, **16**(1): 206.
- [40] Lei T D, Wang Y H, Zhang Q S, Wang H X, Duan X R, Yan J, Xia Z P, Wang R, Shou W, Li X P, Fan J. *Nano Energy*, 2024, **126**: 109 633.
- [41] Yang J M, Chang L, Deng H T, Cao Z Q. *ACS Nano*, 2024, **18**(29): 18 980-18 991.
- [42] Xie P L, Mao J, Luo Y W. *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**(3): 484-489.
- [43] Gu S Q, Zhou Y L, Li Y Y, Ma T, Guo R H, Lu Q Y, Zhang J X, Cao S T, Zhu H Y, Li D C, Kong D S. *Appl. Mater. Today*, 2023, **31**: 101 764.
- [44] Li X L, Lou D Y, Wang H Y, Sun X Y, Li J, Liu Y N. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **32**(18): 2 007 291.