科学通报 2024 年 第 69 卷 第 4-5 期: 578 ~ 595
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

用于电化学执行器的非金属电极材料研究进展

汪莎莎[1], 李延昂[1], 邓慧婵[1], 郭志翔[1], 阚玉和[2], 曹洪涛[1*], 解令海[1*]

1. 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 有机电子与信息显示国家重点实验室, 南京 210023;
2. 淮阴师范学院化学化工学院, 淮安 223300

* 联系人, E-mail: iamhtcao@njupt.edu.cn; iamlhxie@njupt.edu.cn

2023-05-24 收稿, 2023-10-08 修回, 2023-10-10 接受, 2023-10-11 网络版发表
南京邮电大学自然科学基金(NY222157, NY221085)、有机电子与信息显示国家重点实验室(GZR2022010008)、江苏省低维材料化学重点实验室2021年开放课题(JSKC20022)、中国博士后科学基金(2022M711684)、江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究(22KJB430036)和国家留学基金(202008320051)资助

摘要 电化学执行器能够有效地将电能或化学能转化为机械能, 在人造肌肉、仿生机器人和小型化医疗设备等领域中具有极大的应用前景. 电化学执行器的组成包括电极层和电解质层, 其中电极层主要决定执行器驱动性能和电化学性能. 传统电化学执行器的电极材料主要由导电性好、驱动应力大的金属材料构成. 然而, 金属电极存在柔性低、循环稳定性差等问题, 使得越来越多的研究人员开始关注非金属电极材料. 本文重点介绍了用于电化学执行器的非金属电极材料的最新研究进展, 首先介绍了电化学执行器的器件结构及驱动原理, 其次根据电化学执行器电极材料的不同, 分别从导电聚合物、碳材料、新型二维材料及其复合材料等方面进行了综述, 讨论了各种非金属电极材料应用于执行器中的优缺点, 最后对未来电化学执行器及其电极材料的发展趋势进行了展望.

关键词 电化学执行器, 导电聚合物材料, 碳材料, 新型二维材料, 复合材料

随着社会的迅速发展, 人们需要高度兼容的机器人系统完成更先进和复杂的任务. 由金属或塑料材料组成的传统机器人由于快速精确且操作性强, 非常适合重复类工作[1]. 但是大多数传统机器人较为笨重刚硬, 因此设备的小型柔性化对机器人的发展尤其重要[2,3]. 与传统机器人不同的是, 柔性机器人主要由可拉伸的柔性材料组成, 具有结构顺应性和交互友好性. 因此, 柔性机器人在人造肌肉、可穿戴设备、药物输送等领域具有巨大的潜力. 作为柔性机器人的核心构成, 智能执行器研究的突破为柔性机器人的开发提供了新的方向. 电驱动执行器由于可控性强以及更高的能量转换效率而受到了研究者们的广泛青睐. 电驱动执行器分为电子型和离子型两类[4]. 电子型执行器由库仑力或电场驱动, 其激发电压高达几千伏, 高压带来了严重的安全问题, 会给系统的电源和控制电路带来额外的困难. 离子型执行器由离子的传输或扩散来控制, 其驱动电压低, 响应速度快, 具有较好的可控性和耐久性等特点, 有望解决柔性机器人的现有问题[5,6], 其中电化学执行器是离子型执行器的典型代表. 图1(a)是热驱动执行器[7]、光驱动执行器[8]、气压驱动执行器[9]以及电化学执行器[10]四类柔性执行器的示意图. 热膨胀型软执行器通常由具有不同热膨胀系数的材料组成, 当温度变化时膨胀差会引起材料变形[7]. 光驱动执行器主要利用了光热/光化学效应, 包括光热膨胀、光热解吸、光异构化和光触发形状记忆效应等[8,11]. 尽管光、热响应执行器具有结构简单和可远程操作的优点, 但是响应速度慢、精准可控性差、机械转化效率低是目前尚未解决的问题. 气动执行器通过使用加压气体将

引用格式: 汪莎莎, 李延昂, 邓慧婵, 等. 用于电化学执行器的非金属电极材料研究进展. 科学通报, 2024, 69: 578–595
Wang S S, Li Y A, Deng H C, et al. Research progress of non-metallic electrode materials for electrochemical actuators (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 578–595, doi: 10.1360/TB-2023-0496

© 2023《中国科学》杂志社

能量转换为线性或旋转动力来控制运动[12]. 气动执行器被广泛用于控制过程和化学工业中进行流体运动的阀门, 具有良好的柔顺性、高功率/质量比、高功率/体积比等. 然而, 大多数气动机器人需要连接到刚性控制和动力系统以提供运动所需的足够动力, 因此难以小型化. 电化学执行器的工作机制主要基于电极/电解质中的可逆离子迁移, 具有低工作电压(通常低于10 V)、轻重量、易于制造和更容易与电子系统集成等, 成为交互式软驱动机器人系统的关键特征[13].

电化学执行器常见的结构有双层结构和三明治结构两种. 双层结构由两个电极层组成, 通常可利用电沉积或电镀的方式来制备. 在执行过程中, 器件通常浸泡在电解液($LiClO_4$、KOH、H_2SO_4和$LiPF_6$等溶液)中以实现离子传导, 如图1(b)左所示. 2012年, Hakamada课题组[14]在Ni/Mn合金表面电沉积一层Ni, 然后进行脱合金处理, 制备了多孔Ni/Ni双层结构的电化学执行器. 2019年, 阎兴斌课题组[15]在Ti基底上电镀一层Ni和MnO_2, 然后从基底上剥离下来, 成功制备了Ni/MnO_2双层结构的电化学执行器. 三明治结构由两个电极层和一个用于离子导电的电解质中间层组成, 通常可通过热压的方式来制备(图1(b)右). 其中, 电解质中间层一般由固态电解质和离子液体组成. 相比电解液, 固态电解质更为安全, 因为其没有有毒有害的液体泄漏. 常见的固态电解质有Nafion和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP)等. 此外, 壳聚糖(chitosan)[16]、聚(苯乙烯磺酸盐-b-甲基丁烯)(poly(styrenesulphonate-b-methylbutylene), PSS-b-PMB)[17]、聚环氧乙烷和乙腈的互穿聚合物网络(poly(ethylene oxide) and nitrile butadiene rubber, PEO-NBR)[18]、磺化聚苯并咪唑(sulfonated polybenzimidazole, SPBI)[19]等作为执行器中间层的固态电解质亦有报道. 常用的离子液体包括1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EMIBF$_4$/EMImBF$_4$)、1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, EMITFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, EMIm-OTf)等.

离子在生物体的生命活动中起着关键作用, 例如利用神经信号传导来控制肌肉的生命过程. 同样, 离子在电化学执行器中也发挥着重要的作用. 在驱动过程中, 外加电场引起的离子迁移导致一侧电极膨胀, 另一侧收缩, 从而导致器件弯曲. 电化学执行器主要的驱动机理可分为三类:

(1) 电极材料的化学变化. 电化学反应过程中, 较活泼的电极材料容易发生氧化还原反应, 或与离子形成新的化学键, 进而引起键长等材料结构发生变化, 导致材料的宏观变形[20].

(2) 离子的嵌入和脱出. 电化学反应过程中, 大量离子在电场作用下发生迁移和扩散, 在电极材料的层与层之间或在材料的间隙中嵌入和脱出, 使得材料的层间距和体积发生变化[21].

(3) 水分子的吸入和分离. 亲水性的电极材料和电解质离子, 例如亲水聚合物链形成的水凝胶[22]可以在电场作用下控制水分子的吸收和去除, 从而导致电极层的体积发生变化[23].

电化学执行器的性能测试通常包括弯曲曲率(κ)、驱动位移($\boldsymbol{\delta}$)、应变(ε)、应力($\boldsymbol{\sigma}$)以及能量转换效率(η), 由以下方程估算[21,24,25]:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{2\delta}{l^2+\delta^2}, \tag{1}$$

$$\varepsilon = \kappa d = \frac{2\delta d}{l^2+\delta^2}, \tag{2}$$

$$\sigma = \varepsilon Y, \tag{3}$$

$$\eta = \frac{0.5 Y \varepsilon^2 f \times \mathrm{Vol}}{V \times I_{\mathrm{charge}}}, \tag{4}$$

其中R, δ, l, d, Y, f, Vol, $V \times I_{\mathrm{charge}}$分别是执行器弯曲的曲率半径、尖端位移、自由长度、厚度、杨氏模量、驱动频率、执行器体积、输入功率. 此外, 响应速度、能量密度、循环稳定性等也属于执行器的关键指标.

电化学执行器的电极材料主要有金属基材料、碳基材料、导电聚合物基材料和近年来新兴的其他材料(如MoS_2、黑磷、MXene等). 金属基电极具有高导电和高强度等特点, 能够在低压(通常为mV)下驱动, 并且驱动应变可高达3.28%[26]. Oguro[27]在1992年首次发现了镀铂的Nafion薄膜能够在低电压下弯曲. 随后, 研究人员利用金[28]、银[29]、钯[23]等贵金属及镍[14]、钛[30]、铜[31]等非贵金属研究了相关的驱动特性. 目前性能优异的金属材料大多为贵金属材料, 这类材料通常成本较高. 此外, 金属电极材料往往存在一些缺陷, 如低柔韧性导致开裂, 影响使用寿命等[32], 需要设计新的电极材料主导下一代电化学执行器的发展. 因此, 本文将重点讨论具有更高柔韧性和优异机电性能的非金

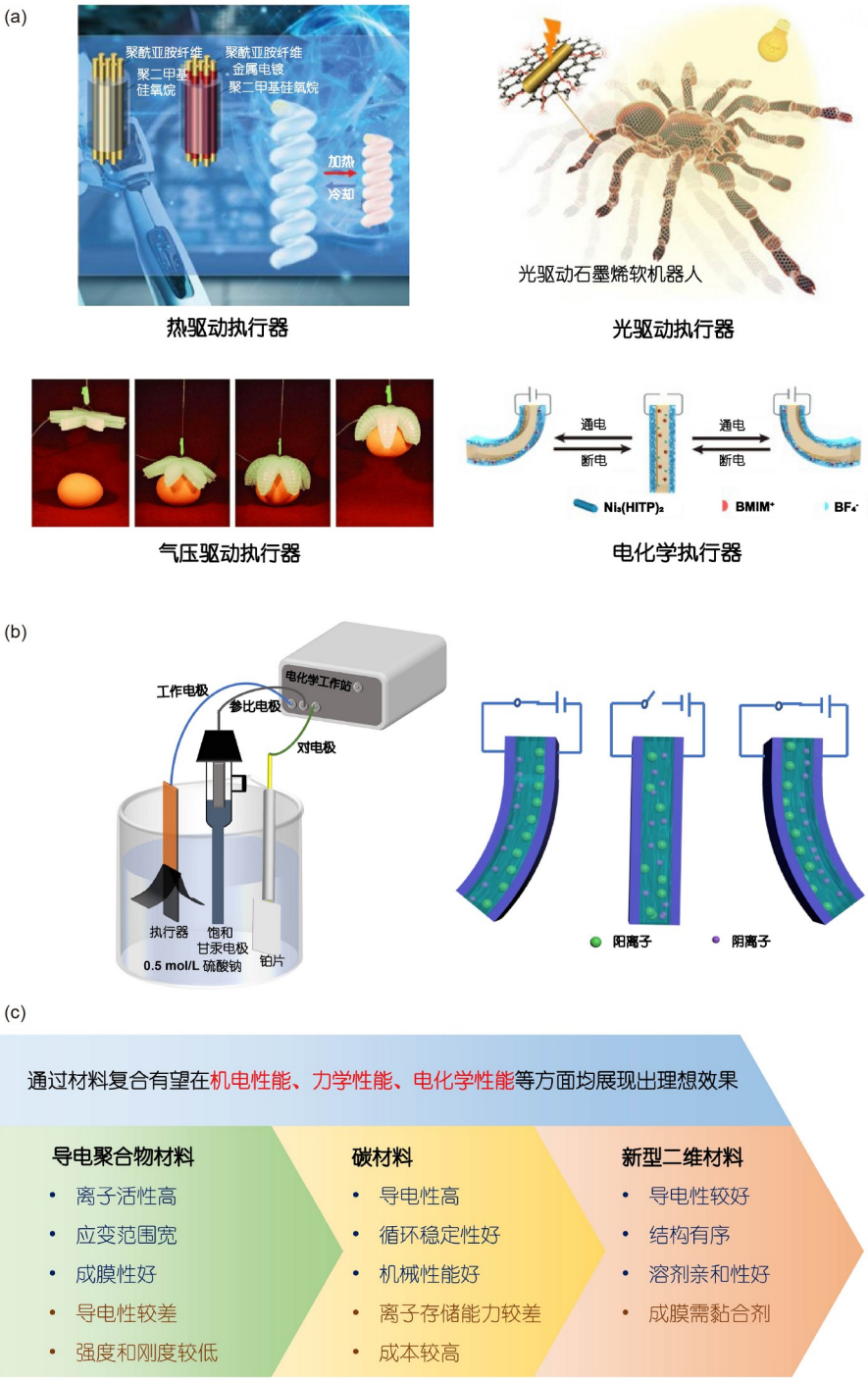


图 1 (网络版彩色)不同类型的柔性执行器示意图及电化学执行器结构和电极材料对比图. (a) 不同类型的执行器原理图(热驱动执行器[7], Copyright©2020, John Wiley and Sons; 光驱动执行器[8], Copyright©2019, Frontiers Media S.A.; 气压驱动执行器[9], Copyright©2011, John Wiley and Sons; 以及电化学执行器[10], Copyright©2023, American Chemical Society). (b) 双层结构电化学执行器(左)和三层结构电化学执行器(右); (c) 非金属材料作为执行器电极材料的特点

Figure 1 (Color online) The comparison of different types of flexible actuators and the characteristics of structures and electrode materials of electrochemical actuators. (a) The schematic diagrams of different types of actuators (thermal-responsive actuator[7], Copyright©2020, John Wiley and Sons; photoresponsive actuator[8], Copyright©2019, Frontiers Media S.A.; pneumatic actuator[9], Copyright©2011, John Wiley and Sons; and electrochemical actuator[10], Copyright©2023, American Chemical Society). (b) Double-layer structure electrochemical actuator (left) and three-layer structure electrochemical actuator (right); (c) the characteristics of different non-metallic materials as actuator electrode materials

属电极材料.

目前, 电化学执行器仍处于实验研究阶段, 尚未投入大规模生产, 仍需从多个方面进行探索和研究. 为了更好地理解电化学执行器, 本文综述了近年来电化学执行器及其电极材料的相关研究, 重点总结了可用作电化学执行器电极的非金属材料, 包括导电聚合物基、碳基材料和部分近年来兴起的新型二维材料及其复合材料, 并讨论了它们的优缺点(如图1(c)所示)以及所制备的电化学执行器的驱动性能研究进展.

1 基于导电聚合物的电极材料

1977年, Shirakawa等人[33]发现了聚乙炔导电聚合物, 打破了高分子材料长期以来被认为是绝缘体的观点, 自此导电聚合物作为电极材料被广泛用于制备各类柔性器件. 导电聚合物具有材料丰富[34]、价格低廉[35]、驱动电压低[36]、变形能力强(1%~10%)以及与肌肉相似的能量密度等优点[37], 包括聚吡咯(polypyrrole, PPy)[38]、聚苯胺(polyaniline, PANI)[39]和聚乙撑二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐)(poly(3,4 ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS)等[40]. 导电聚合物的导电主链和大量的电活性基团可以增强电子转移、可逆地存储和释放电解质中的离子, 因此可被用于制备电化学执行器电极[41]. 1998年, Mazzoldi等人[39]报道了一种基于聚苯胺纤维电极的电化学执行器, 该执行器的驱动应变值为0.3%, 驱动应力值为3 MPa. 2022年, Lee课题组[40]报道了PEDOT:PSS(PP)电极的电化学执行器, 该执行器的器件结构为PEDOT:PSS/COF-DT-SO_3Na/PEDOT:PSS, 执行器在±0.5 V电压、0.1 Hz频率下驱动位移为9.6 mm, 驱动应变为0.39%, 且执行器的驱动循环2.3万次后稳定性依然能够保持99%以上. 虽然导电聚合物具有较宽的应变范围和低成本的特点, 但是其导电性、强度和刚度比较低, 因此可通过在导电聚合物中添加各类功能材料对其机电性能进行改善.

1.1 导电聚合物复合碳材料

碳材料如碳纳米管和石墨烯等具有比表面积大、机械强度高、导电性好等优点, 在电化学领域中得到了广泛应用. 导电聚合物可作为活性黏合剂与碳材料结合, 例如PEDOT:PSS骨架中的噻吩环能够和碳管形成π-π堆积作用, 使得碳材料均匀稳定地分散在聚合物网络中, 可以有效增强电极材料的传导性能、比表面积和氧化还原活性[42]. 因此, 导电聚合物复合碳材料被广泛应用于执行器当中, 具有质量轻、导电率高、强度高和循环稳定性好等优点.

2016年, Terasawa和Asaka[43]制备了PEDOT:PSS/单壁碳纳米管/离子液体执行器电极层, 由32 wt%的PEDOT:PSS、20 wt%的单壁碳纳米管以及48 wt%的离子液体组成, 中间层为PVDF-HFP混合离子液体. 添加了碳管的电极材料的杨氏模量(214~255 MPa)、电导率(3.6~4.4 S/cm)、1 mV/s扫描速率下的电容(128~149 F/g)、执行应变(0.56%~0.57%)、最大应力(1.20~1.45)均显著高于未添加样品的杨氏模量(102~133 MPa)、电导率(0.5 S/cm)、电容(22~26 F/g)、应变(0.26%~0.48%)以及应力(0.35~0.49 MPa). 2017年, 陈韦课题组[44]通过溶液浇铸法制备了不同质量浓度(10%~30%)的羧基化多壁碳纳米管复合PEDOT:PSS电极层, 碳管与PEDOT:PSS产生共轭效应和氢键(图2(a)), 提高了电极的导电性和力学性能, 电导率从4.64 S/cm提升到153.75 S/cm, 拉伸应力从13.54 MPa提升到54.89 MPa; 在2.5 V、0.1 Hz下, 执行器的尖端位移为15.7 mm(图2(b)), 弯曲变形可达0.64%(图2(c)), 能量转换效率为1.04%; 在2.5 V、 1 Hz下, 100000次循环后的应变保持99.4%. 2018年, Oh课题组[45]通过水热法制备了3D石墨氮化碳分级异质结构, 其和PEDOT:PSS复合电极材料具有比表面积高、活性位点多和扩散距离短等优势, 可实现均匀的电荷分布、快速的电荷传输和增强的电化学存储, 相应的执行器在0.5 V、 0.1 Hz下表现出6.50 mm的弯曲位移(弯曲应变0.52%), 是纯PEDOT:PSS致动器(2.71 mm)的2.4倍, 同时还具有宽频率响应(0.1~10 Hz)、5 h耐久性(保持初始弯曲位移的93%)等出色性质. 为了进一步验证执行器的软机器人能力, 他们利用3个排成一排的执行器蒙上商业包装膜设计了人造鱼鳍, 可以通过各种幅度、相位和频率的谐波来操作人造鱼鳍的运动. 2019年, 该课题组[46]使用具有核壳结构的polystyrene-b-poly(1-ethyl-3-methylimidazolium-4-styrenesulfonate)(PS-b-PSS-EMIm)嵌段共聚物作为电解质层、硫氮掺杂的石墨烯作为电极层制备电化学执行器, 极大地调节了离子电导率和机械稳定性(图2(d)). 该执行器在±0.5 V电压、0.1 Hz频率下方波位移为8.2 mm, 应变为0.37%(图2(e)); 正弦波位移为6.8 mm, 应变为0.32%(图2(f)). 电压在0.1~0.5 V范围内时, 执行器的响应时间仅为5 s. 此外, 执行器在±0.5 V电压、0.1 Hz频率下循环1.4万次性能基本保持不变. 2021年,

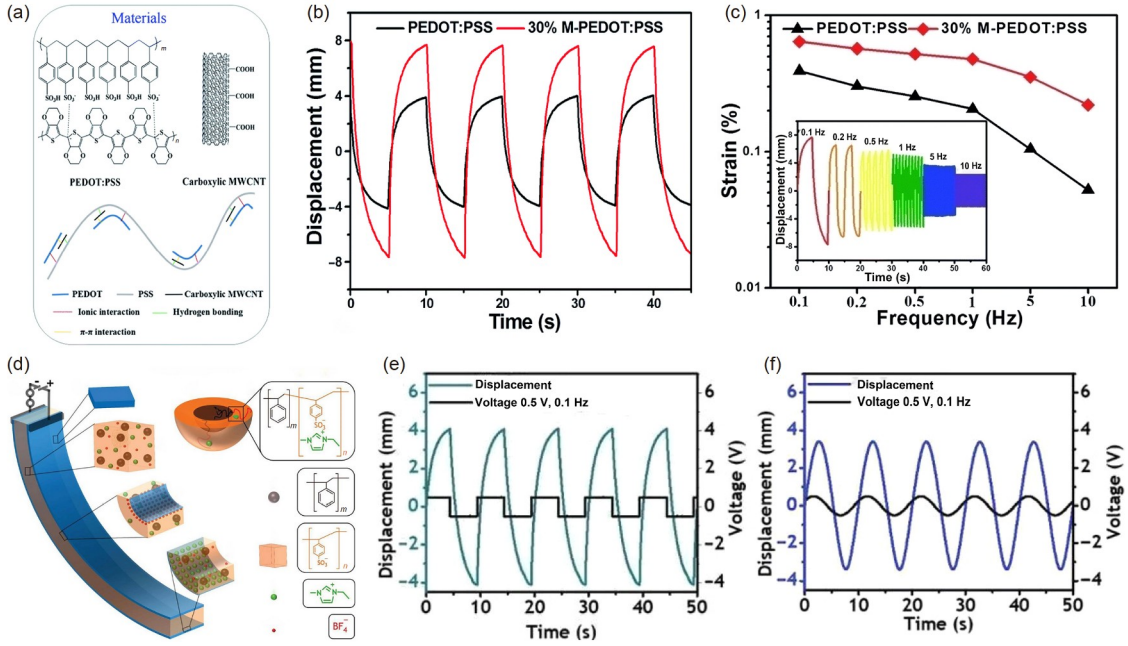


图 2 (网络版彩色)基于导电聚合物复合碳材料的电极材料示意图及其执行器性能测试. (a) M-PEDOT:PSS电极材料示意图以及基于PEDOT:PSS和30% M-PEDOT:PSS电极的执行器的弯曲致动性能; 在0.1 Hz、2.5 V下的位移(b)和在0.1~10 Hz、2.5 V下的应变(c)[44]. Copyright©2017, The Royal Society of Chemistry. (d) PEDOT:PSS复合硫氮掺杂石墨烯电极图. 执行器在0.5 V、0.1 Hz下的方波位移(e)和正弦波位移(f)[46]. Copyright©2018, John Wiley and Sons

Figure 2 (Color online) The schematic diagram of actuator electrodes based on conductive polymers composited with carbon materials and the actuator performance. (a) The schematic diagram of M-PEDOT:PSS electrode materials, and the bending actuation performances of the PEDOT:PSS and 30% M-PEDOT:PSS electrode based actuators; (b) displacement under 2.5 V at 0.1 Hz; (c) strain under 2.5 V from 0.1–10 Hz[44]. Copyright©2017, The Royal Society of Chemistry. (d) The sketch of NS codoped graphene/PEDOT:PSS electrodes. Displacements at 0.5 V and 0.1 Hz under (e) square and (f) sine voltages[46]. Copyright©2018, John Wiley and Sons

Xiang等人[47]报道了一系列3D石墨烯及氮掺杂石墨烯气凝胶和PEDOT:PSS复合电极执行器, 研究了石墨烯的孔径结构及氮含量对驱动性能的影响.

各种不同维度及杂化结构的碳材料的加入极大地提高了执行器的驱动性能. 为了进一步研究材料比表面积对提高导电聚合物执行器性能的影响, 研究者们开始关注具有多孔结构的分子框架及其衍生材料.

1.2 导电聚合物复合分子框架类材料

目前分子框架材料主要包括共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)、金属有机框(metal organic frameworks, MOFs)等. COFs是由有机单体通过共价键连接而成的结晶有机多孔材料[48]. COFs具有较大的比表面积、可控的孔径分布以及稳定的拓扑结构, 因此常被用于气体吸附领域[49]. MOFs是由金属离子或金属簇与有机配体配位而成的网络结构晶体材料[50], 有机配体和金属节点的不同组合决定了MOF的不同性能[51]. MOF同样具有大的比表面积和规则的孔隙, 同时由于金属位点的存在, MOF及其衍生物被广泛用于光电催化领域.

2019年, Oh课题组[52]提出了一种由PEDOT:PSS混合硼硫掺杂的共价有机多孔材料(boron and sulfur co-doped porous carbon electrodes, BS-COF-Cs)作为执行器电极, 其中缺电子的硼导致空穴载流子的产生, 而富电子的硫则会提高电子密度, 降低电荷转移电阻并提高电导率. 该执行器的器件结构为PEDOT:PSS-BS-COF-Cs/EMImBF$_4$-Nafion/PEDOT:PSS-BS-COF-Cs. 在交流输入信号下, 该电化学执行器实现了快速电荷分离. 在±0.5 V电压、0.1 Hz频率下, 驱动位移最大值为8.6 mm(驱动应变0.62%), 是纯PEDOT:PSS的2.7倍, 是仅有硼掺杂的对比样(B-COF-C900/PP)的1.49倍, 并且在6 h循环后依然能够保持90%的弯曲位移. 2020年, 该课题组[53]在此前基础上改用富含硫氮的π-共轭COF(NSCOF)提高了电极材料的整体极性, 增加了离子存

储和放电容量，稳定的π共轭框架进一步增强了电子传输(图3(a)). 该电化学执行器在±0.5 V电压、0.1 Hz频率下驱动位移为8.0 mm(图3(b)), 并具有低至2.28 s的响应时间. NSCOFs解决的另一个关键挑战是长期的循环稳定性，在±1.0 V电压、1.0 Hz频率下露天环境中持续驱动时间长达20000 s，执行器依然能够保持98.75%的初始性能(图3(c)). 为了进一步提高低电压下的弯曲位移，2020年, Oh和Hwang课题组[54]合作, 引入无金属共价三嗪框架(covalent triazine frameworks, CTF)作为PEDOT:PSS电极复合材料. 该执行器在±0.5 V电压、0.1 Hz方波和正弦波输入下分别产生了17.0和13.5 mm的驱动位移. 基于此执行器, 他们开发了软触摸机器人10个手指阵列，可在触摸屏上弹奏电子钢琴，演示“生日快乐”歌曲.

MOFs在电化学执行器中的应用最早体现为多孔碳材料的制备模板，为传统方法难以获得的功能性多孔碳材料的制备提供了可行途径. 2019年，陈田课题组[55]通过碳化沸石咪唑骨架(zeolitic imidazolate framework，ZIF)得到N掺杂多孔碳材料(nitrogen-doped carbon, NDC)和PEDOT:PSS电极复合, 以含有离子液体的热塑性聚酯聚氨酯膜(EMITFSI-TPU)为电解质层. 该执行器的电极结构为PEDOT:PSS-NDC/EMITFSI-TPU/

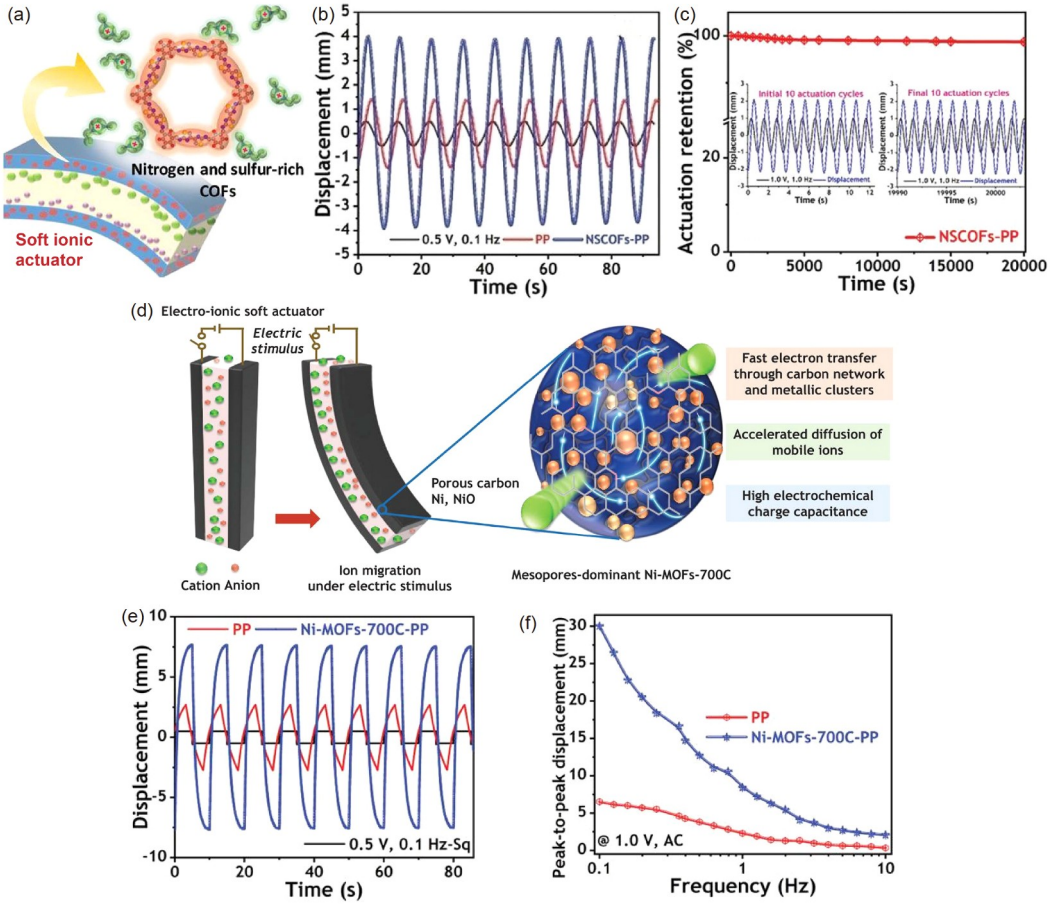


图 3 (网络版彩色)基于导电聚合物复合分子框架类电极材料的执行器原理图及性能图. (a) NSCOFs-PP电极电化学执行器的弯曲机制; (b) 执行器在±0.5 V、0.1 Hz下的位移; (c) NSCOFs-PP执行器持续循环20000 s后的稳定性, 插图为执行器在±1.0 V、0.1 Hz下, 最初和最后10个周期的弯曲响应图[53]. Copyright©2020, John Wiley and Sons. (d) Ni-MOFs-700C电化学执行器结构; (e) ±5 V、0.1 Hz下执行器的位移; (f) ±1.0 V下执行器在0.1~10.0 Hz下的弯曲响应[57]. Copyright©2022, John Wiley and Sons

Figure 3 (Color online) The schematic and performance diagrams of actuators fabricated by conductive polymers composited with molecular framework-based materials. (a) Schematic diagram of the NSCOFs-PP actuator; (b) time-dependent bending response patterns of the actuators under ±0.5 V, 0.1 Hz; (c) durability of the actuator in an open-air environment. Inset: Initial and final ten cycles of bending response patterns under ±1.0 V, 0.1 Hz[53]. Copyright©2020, John Wiley and Sons. (d) Sketch of the structure of the Ni-MOFs-700C actuator; (e) the displacements of actuators under ±0.5 V, 0.1 Hz; (f) peak-to-peak bending displacements of actuators under a wide range of excitation frequencies (0.1 to 10.0 Hz) at ±1.0 V potential[57]. Copyright©2022, John Wiley and Sons

PEDOT:PSS-NDC，当NDC的质量含量为20%时，执行器的性能最佳. 在±3 V、0.1 Hz下，该执行器的尖端位移高达17.5 mm(驱动应变0.2%)；在±2 V、0.1 Hz下循环6 h后，仍能保持初始位移的91.6%. 不久后，该课题组[56]又报道了基于ZIF热解的钴氮掺杂多孔碳(cobalt-containing nitrogen-doped porous carbon, CoNC)材料，在±3.0 V和0.1 Hz下表现出20.4 mm的峰值位移和0.28%的弯曲应变. 2022年, Mahato等人[57]通过在PEDOT:PSS中加入镍基MOFs煅烧后形成的活性电极材料Ni-MOFs-700C，首次制备了具有电磁双驱动效应的电化学执行器(图3(d))，器件结构为PEDOT:PSS-Ni-MOFs-700C/EMImBF$_4$-Nafion/PEDOT:PSS-Ni-MOFs-700C. 该执行器在±0.5 V电压、0.1 Hz下的驱动位移为15.4 mm，偏转7.7 mm时的响应时间低至1.52 s(图3(e))；在±1 V、0.1 Hz下驱动位移为30 mm(图3(f))，弯曲应变为0.72%. 另外, 在0.1 Hz频率和70 mT的输入磁刺激下，执行器表现出14.5 mm的显著弯曲偏转. 最后，通过利用软执行器的电磁双响应特性，成功演示了仿生蜂鸟机器人的复杂悬停运动. 2023年, 该课题组[58]引入钕铁双金属有机骨架(NdFeMOFs@700)作为PEDOT:PSS电极复合材料，制备电磁双响应执行器. 该执行器在±1 V、0.1 Hz的频率下驱动位移为15.46 mm，在±1 V、1 Hz的频率下执行器循环30000次后依然能够保持初始位移的95.2%. 另外，在0.2 Hz频率和50 mT的输入磁刺激下, 执行器的驱动位移为10 mm.

多孔框架类材料的引入缩短了离子扩散的路径，增加了离子进入的通道，高度有序的结构增强了载流子电荷分离和转移速率，大的比表面积为反应提供了丰富的活性位点, 因此有效提高了执行器的机电特性.

1.3 导电聚合物复合纤维材料

通过在导电聚合物中复合碳材料和多孔材料，显著提高了电极材料的导电性和接触离子的表面积. 近年来的研究表明，纤维结构材料也可以成为制造具有良好致动性能的执行器的选择之一. 2018年, Jeon课题组[59]提出了PEDOT:PSS、石墨烯和银纳米线(nanowires, NWs)三种材料层层组装的电极材料. 具有嵌入式银纳米线网络的复合电极比传统的铂电极或石墨烯电极具有更高的导电性. PEDOT:PSS薄膜可以提高纳米结构电极表面光滑性和黏附性，防止银线在长期致动过程中脱离. 该执行器的器件结构为PEDOT:PSS-Graphene-Ag-NWs/EMIM-OTf-Nafion/PEDOT:PSS-Graphene-Ag-NWs(图4(a)). 图4(b)为该执行器的驱动位移测试，在±5 V电压、0.2 Hz频率下，执行器的位移为6.04 mm，在循环300 s后驱动位移下降5%左右(图4(c)). 2019年, Fashandi课题组[60]利用静电纺丝法制备了高弹性的聚氨酯(polyurethane, PU)纳米纤维, 然后采用原位化学聚合法将PPy包覆在PU纤维表面. 涂上PPy后，PU纳米纤维的直径从221±30 nm增加到566±67 nm，其纤维形貌和多孔性得到了很好的保留. PPy中对甲苯磺酸钠(sodium p-toluenesulfonate, NapTS)的掺杂能够产生非常理想的电化学性能，所制备的纳米纤维的电导率高达276.34 S/cm，有效防止了执行器电极层上的电位降, 使其更适合用于人造肌肉. 将该电化学执行器浸泡在1 mol/L的$LiClO_4$水溶液中，以5 mV/s的扫描速率在−0.8~0.5 V之间进行驱动时，执行器的偏转角度约为141°.

利用电活性材料制成的纤维结构材料作为执行器电极层, 不但可以提供高孔隙率和比表面积, 而且有利于提高器件整体的机械性能，因此进一步丰富了电化学执行器的材料体系.

2 基于碳材料的电极材料

在蓬勃发展的功能材料中，碳基材料因其独特的电学和力学性能被越来越多地用作执行器的电极材料[44,61]. 碳基材料主要包括碳纳米管、石墨烯、石墨炔以及相关的复合材料. 碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是典型的一维量子材料, 是由单层或多层石墨片绕中心卷曲而成的同轴中空结构，其管长可达数十到数百微米, 而管径仅在纳米尺度. 碳纳米管的杨氏模量高达1 TPa, 约为钢的5倍[62], 电流密度为4 × 10^9 A/cm^2, 是铜的1000倍[63]. 同时, 功能化的碳纳米管具有良好的生物相容性[64,65]. 石墨烯(graphene)是由sp^2杂化连接的碳原子组成的二维材料, 具有大的比表面积(2630 m^2/g)[66], 高的电学性能(电子迁移率为200000 cm^2/(V s))[67]、强的机械性能(杨氏模量1100 GPa, 断裂强度125 GPa)[68,69]. 石墨炔(graphdiyne)是由1,3-二炔键共轭连接苯环形成的二维全碳网络结构，sp和sp^2杂化结构赋予了石墨炔可调控的电子结构[70,71]，刚性平面和均匀孔径等独特结构有利于离子在石墨炔面内和面外的扩散和传输.

1999年, Baughman课题组[72]首次对CNTs电化学执行器进行研究. 他们使用单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)形成管束, 称为纳米管纸, 以聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)薄膜为中间层制作

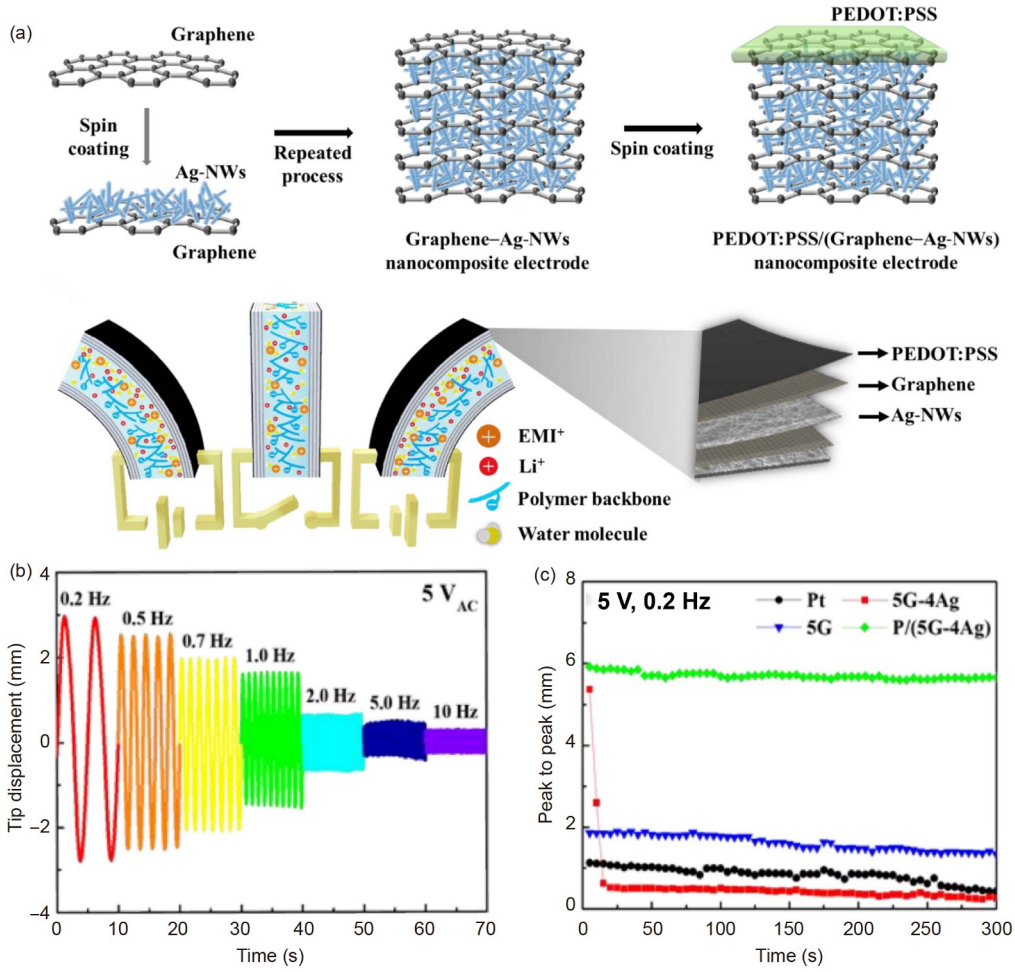


图 4 (网络版彩色)基于PEDOT:PSS-Graphene-Ag-NWs电极的电化学执行器结构及性能图[59]. (a) 执行器结构示意图; (b) 执行器在不同频率下的弯曲位移; (c) 执行器的耐久性. Copyright©2018, Multidisciplinary Digital Publishing Institute

Figure 4 (Color online) The structure and performance diagram of actuators based on PEDOT:PSS-Graphene-Ag-NWs electrodes[59]. (a) The schematic diagram of the structure of the actuator; (b) the bending displacements of the actuator at different frequencies; (c) the durability of the actuator. Copyright©2018, Multidisciplinary Digital Publishing Institute

了一个三层结构的电化学执行器. 该执行器的最大应力为0.75 MPa, 显著高于天然人骨骼肌的最大应力(0.3 MPa), 杨氏模量为~0.64 TPa. 2011年, 解思深课题组[16]通过漂浮催化剂化学气相沉积法制备了SWCNT薄膜作为电极层, 其导电率高达2000 S/cm. 中间的电解质层由半干的壳聚糖混合离子液体组成. 以SWCNT网络为骨架, 电极层的杨氏模量约为12~14 GPa, 整个执行器的平均模量约为1~2 GPa, 明显高于电解质层(400 MPa)和采用分散CNT基复合材料作为电极层(200 MPa)执行器的杨氏模量. 执行器在共振频率下可提供高机械输出能力, 在5 V电压、30 Hz频率下最大应变率为9%/s, 最大功率密度为244 W/kg, 远超人类骨骼肌的峰值能力(50 W/kg). 通过模仿人类手指的骨骼肌, 2022年, Liu等人[73]开发了一种电化学驱动的肌肉驱动模块, 由作为展肌的弹性聚丙烯片、作为屈肌的纱线结构碳管纤维以及焊接有铂片作为反电极的印刷电路板这三部分组成, 在碳管和电路板之间添加凝胶电解质形成双电极结构, 可以举起大约2500倍自身重量(0.0118 g)的物体. 同年, 邸江涛、李清文团队[74]受双壳类软体动物捕获状态启发, 制备了无能耗保持收缩的人工肌肉, 利用电化学反应在CNT纱线电极中可逆插入$AlCl_4^-$阴离子, 实现了无能耗的高压捕获状态和可控的逐步驱动. 纱线肌肉产生的应力最大值为14.6 MPa, 是骨骼肌的40倍, 断电后, 人工肌肉即使在肌肉重量96000倍的负荷下, 也能100%保持收缩.

2010年, Xie等人[75]设计了具有不对称改性表面的

新型石墨烯电化学致动器. 为了获得不对称的表面特性, 用已烷和O_2等离子体分别处理石墨烯薄膜的两侧, 使之在亲疏水性、电容、导电率等方面展现出明显的差异, 从而引起不对称电化学响应, 进而导致器件的致动行为. 该石墨烯执行器在1 mol/L $NaClO_4$水溶液电解质中, 在±1.2 V的电压下显示出约15 mm的尖端偏转. 该工作展示了石墨烯薄膜在机电系统中的应用潜力, 为执行器制造开辟了一条新途径.

2018年, 陈韦课题组[76]提出了两侧电极为石墨炔、中间层为EMIBF_4-PVDF的电化学执行器. 该执行器在±2.5 V、 0.1 Hz下的尖端位移为32 mm, 机电转换效率约为6.03%, 能量密度为11.5 kJ/m^3. 执行器的电化学响应范围为0.1~30 Hz, 在100000次循环后驱动位移没有明显下降. 石墨烯和碳纳米管等常规sp^2碳基电极缺乏活性单元, 其体系主要依靠离子吸附驱动, 而石墨炔则由活性炔烃单元组成, 容易和阳离子配位形成烯烃-炔烃络合物, 并导致共价键网络的尺寸变化, 是不同于量子力学效应或静电双层效应的电化学应变.

2.1 不同类型碳材料复合

石墨烯、氧化石墨烯(graphene oxide, GO)、还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO/RGO)和一些传统碳材料易于发生重叠堆积, 严重影响了执行器的比表面积和驱动性能. 为了提高材料多孔性, 研究人员开始使用不同类型的碳材料进行复合, 例如碳管和石墨烯的复合、衍生类碳材料和碳管的复合等, 在提高主体材料分散性的同时也提高了执行器电极的导电性和循环稳定性.

2012, 陈韦课题组[77]利用π-π堆叠将GO包裹在多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)表面, 并进一步还原得到rGO/MWCNT多孔复合材料, 该器件结构为rGO-MWCNT/PVDF-EMIBF_4/rGO-MWCNT. 尽管纯rGO致动器具有大的弯曲致动位移, 但当施加电压的频率增加时, 它会严重下降; 纯MWCNT电极则驱动位移小, 稳定性差. 而复合电极继承了两种碳材料的优点, 具有与MWCNT相似的致动性能受频率影响较小的特点, 同时提升了弯曲位移和稳定性. 在2 V、1 Hz的条件下, rGO-MWCNT电极电化学执行器经过100万次循环测试后, 执行器的驱动位移没有明显下降, 而只含有MWCNT执行器仅能保持65%的驱动位移. 2015年, 该课题组[18]再次提出了一种基于分级多孔石墨氮化碳(g-CN)纳米片复合碳纳米管的电化学执行器, 电解质层为聚环氧乙烷和丁腈橡胶(PEO-NBR)的互穿聚合物网络, 器件结构为g-CN-CNT/PEO-NBR/g-CN-CNT(图5(a)). 电极层表现出松散的层状和带状结构, 具有比rGO更多的微孔(<2 nm), 并且这些孔更接近离子尺寸, 更适合大体积形变. 该执行器在±3 V、频率为0.1 Hz时表现出16.45±1.05 mm的平均峰值弯曲位移(图5(b)). 该执行器的响应速度比rGO执行器快得多, 仅需300 ms就产生了比较大的位移和应变(6.09±0.57 mm, 0.5%±0.03%), 且具有良好的循环稳定性, 连续运行10万次几乎没有出现任何变化(图5(c)).

碳化物衍生碳(carbide-derived carbons, CDC)是通过去除碳化物前体中的非碳原子得到的纳米多孔碳材料, 具有孔径可调、高比表面积、高能量功率密度和电化学稳定性好等特点, 可用于超级电容器、气体吸附等领域[78]. 2012年, Palmre等人[79]将SWCNT添加到CDC基质中, 在引入更多孔隙结构的同时提高电导率, 促进电解质的传质并提高执行器的弯曲应变. 该器件结构为CDC-SWCNT/EMIBF_4-PVDF-HFP/CDC-SWCNT(图5(d)). 在±2 V电压、 0.01 Hz频率下, 纯CDC电极制备的执行器最大应变为0.35%, 而含有50% SWCNT的电极表现出0.85%的弯曲应变值(图5(e)).

随着新型碳材料的发展, 不同类型碳材料形成的复合电极有效解决了碳材料的聚集问题, 展现出比单一碳材料执行器更加优越的导电性、响应速度、驱动位移和循环稳定性.

2.2 碳材料复合其他材料

除了碳材料之间的复合以外, 其他一些客体材料如导电聚合物、金属颗粒、硅颗粒、MOFs、V_2O_5 NWs等和碳材料形成的复合结构能够抑制主体碳材料的紧密重叠, 增强电极的导电性和离子传输速率, 同时自身往往也能够发生变形, 从而进一步增强执行器在电场作用下的驱动行为.

导电聚合物和碳材料的结合通常通过直接混合的方式实现. 然而, 复合材料无序的微观结构会减弱电极的孔隙率, 导致应变的随机性和不均匀性, 使得复合材料电极的电学和电化学性能没有得到充分发挥. 2016年, 为了改善复合材料的微观结构问题, 陈韦课题组[80]提出在垂直排列的碳纳米管(vertically aligned carbon nanotube, VA-CNT)表面原位生长PANI以提高电极材料的结构有序性. 该器件的结构为PANI@VA-CNT/EMIBF_4-PVDF-HFP/PANI@VA-CNT. 其中VA-CNT为

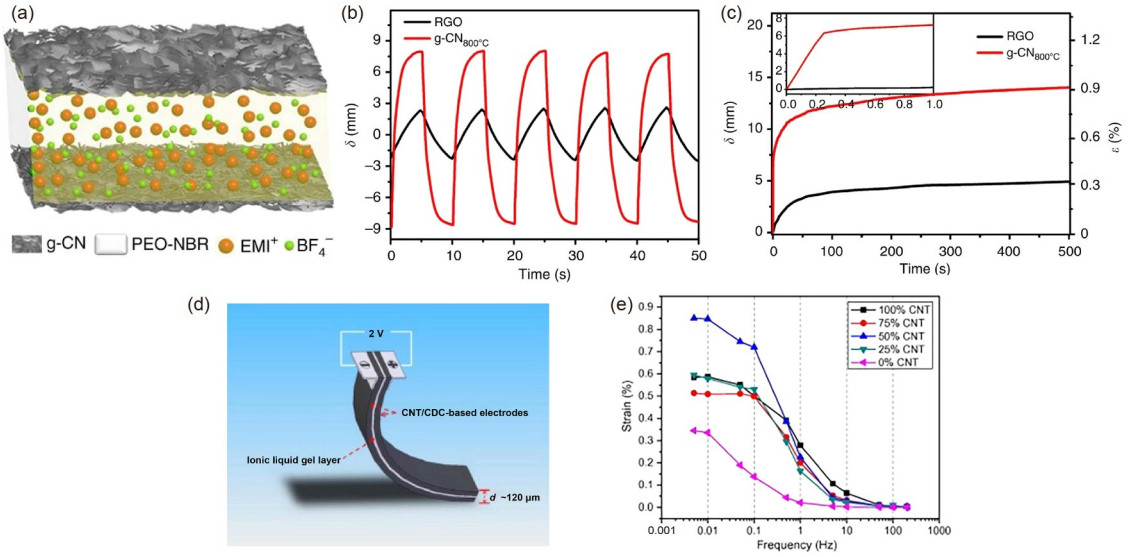


图 5 (网络版彩色)基于不同类型碳基复合材料电极的执行器结构及性能图. (a) g-CN-CNT执行器的结构图; (b) ±3 V电压、0.1 Hz频率下, g-CN-CNT和RGO执行器的弯曲响应; (c) g-CN-CNT和RGO执行器在3 V电压下的循环稳定性[18]. Copyright©2015, Springer Nature. (d) SWCNT-CDC执行器的结构; (e) SWCNT-CDC执行器在5 mHz~200 Hz频率下的驱动应变[79]. Copyright©2012, Elsevier

Figure 5 (Color online) The structure and performance diagram of actuators based on different types of carbon composite electrodes. (a) Structure diagram of the g-CN-CNT actuator; (b) bending response of actuators based on g-CN-CNT and RGO electrodes under ±3 V, 0.1 Hz; (c) time-dependent displacements of g-CN-CNT and RGO actuators under 3 V[18]. Copyright©2015, Springer Nature. (d) Structure of the SWCNT-CDC actuator; (e) the bending strain diagram of the actuators via frequency between 5 mHz and 200 Hz[79]. Copyright©2012, Elsevier

离子传输提供了有序的通道, 加快了离子传输速度, 为PANI的氧化还原反应提供了过量的电荷转移, 使更多的阳离子嵌入到PANI@VA-CNT中, 有效地增强了执行器的弯曲变形. 在±3 V电压、1 Hz频率下, PANI@VA-CNT执行器显示出较大的峰值位移(9.2 mm), 比CNT执行器(0.91 mm)高出10倍以上. 而且在相当宽的频率范围(1~50 Hz)内, PANI@VA-CNT的位移明显大于CNT执行器. 除了大形变以外, 该器件的最大应变速度高达42.5%/s, 连续运行200万次后, 稳定性高达94%. 同年, 受杂原子石墨烯协同效应的启发, Oh课题组[19]提出由PEDOT:PSS和硫氮修饰还原氧化石墨烯(Th-SNG)的复合材料作为电极的电化学执行器. PEDOT:PSS与Th-SNG的复合不仅提高了石墨烯薄片之间的导电性和离子传导性, 而且有利于改善电极在大弯曲变形下的机械柔韧性和稳定性. 该执行器的器件结构为PEDOT:PSS-Th-SNG/EMImBF$_4$-SPBI/PEDOT:PSS-Th-SNG, 在±1 V电压、0.1 Hz条件下的驱动位移为9.0 mm, 驱动应变为0.36%. 该执行器的机械稳定性较高, 在18000次循环后依然能够保持初始应变的96%.

传统的铂、金等贵金属电极材料资源有限且价格昂贵, 银具有较高的金属导电性和低廉成本, 然而电化学不稳定性极大地阻碍了其在电化学驱动中的应用. 2013年, 陈韦课题组[81]将rGO包裹在银纳米颗粒(Ag NPs)表面, 有效抑制其氧化还原过程, 大大提高了电极材料的稳定性, 得到的电极层电导率高达900 S/cm, 远高于纯rGO电极的45 S/cm. 与纯银电极执行器相比, 掺杂电极电化学执行器可以在±1 V、宽频率范围(0.01~10 Hz)内驱动, 并且在8.33 Hz下驱动位移达到约2.75 mm的最大值, 循环稳定性也有所提高.

作为著名的锂离子电池负极材料, 硅在离子嵌入情况下体积膨胀超过400%, 是执行器的理想电极材料. 然而, 硅的导电性不高, 而且电学稳定性不够. 2020年, 陈曦课题组[82]提出了一种分级多孔结构的硅纳米颗粒复合石墨烯(Si@graphene)电极, 中间层为Nafion-Li$^+$. 通过冷冻电子显微镜观察, 施加电压0~0.8 V, 硅颗粒的平均直径从100 nm膨胀到160 nm, 但没有出现任何裂痕. 执行器在0.8 V、1 Hz下的驱动位移为15 mm, 响应时间为210 ms, 远远低于纯石墨烯执行器的响应时间(6 s), 在10000次循环之后依然能够保持90%的初始性能.

不同于前文提到的采用MOFs材料作为杂化碳材料的模板来制备执行器电极, 2021年, 张珽课题组[83]首次将MOFs材料直接用于电化学执行器电极层, 在碳纳

米纤维(cellulose nanofibril, CNF)表面原位生长了一层MOFs纳米线阵列(Ni-CAT NWAs). 该核-壳结构的Ni-CAT NWAs-CNF电极的有序多级孔结构为电子、离子的快速传输提供了有效的途径. 执行器的器件结构为Ni-CAT NWAs-CNF/EMIm-TFSI/Ni-CAT NWAs-CNF (图6(a)). 在±3 V电压、0.1 Hz频率下, 执行器的最大位移为12.1 mm(图6(b)), 应变为0.36%(图6(c)), 且能量转换效率为2.78%, 大大高于已报道的基于常规碳材料执行器的能量转换效率. 该执行器表现出出色的循环寿命, 超过1万次循环而驱动性能几乎没有下降.

2022年, 王宏志课题组[84]在前期$W_{18}O_{49}$纳米线变色执行器的基础上, 提出在多孔聚乙烯(polyethylene, PE)基底上制备V_2O_5 NWs层和SWCNT层的双层网络复合膜[85]. 该电化学执行器的驱动是由V_2O_5 NWs在Li^+脱嵌过程中的晶格膨胀和收缩引起的. 双层结构中SWCNT与V_2O_5 NWs之间的缠结可以显著提高执行器的驱动效果和循环稳定性. 执行器的器件结构为V_2O_5 NWs-SWCNT/$LiClO_4$-PVDF/V_2O_5 NWs-SWCNT(图6(d)), 电极层和固体电解质层之间发生了强烈的层间黏附, 促进了离子扩散并显著降低了离子传输阻力. 当施加±1.8 V电压时, 执行器的最大弯曲位移达到9.7 mm (图6(e)). 随着Li^+和电子的插入, 伴随着V价态变化的氧化还原反应会诱发电致变色效应. 当−1.8 V电压施加于执行器时, 由于Li^+的插入和氧化还原反应, 执行器颜色由黄色变为灰绿色; +1.8 V电压时, 颜色由灰绿色变为黄色(图6(f)). 驱动方向和颜色变化的多样化为驱动器的实际应用提供了可能.

以碳材料为主体, 加入各类功能客体材料的复合材料不但提高了电极材料的导电性和离子扩散性, 而且丰富了致动机制, 并衍生出除了形变以外的多种响应模式, 为今后更多性能优越的执行器电极材料的研发奠定了基础.

3 新型二维材料

除石墨烯以外, 最近过渡金属硫化物(如MoS_2)、黑磷(black phosphorus, BP)、MXene等新型二维材料逐渐被研究人员用于电化学执行器制备. BP是在常压下最稳定的一种磷单质同素异形体层状材料, 层内每

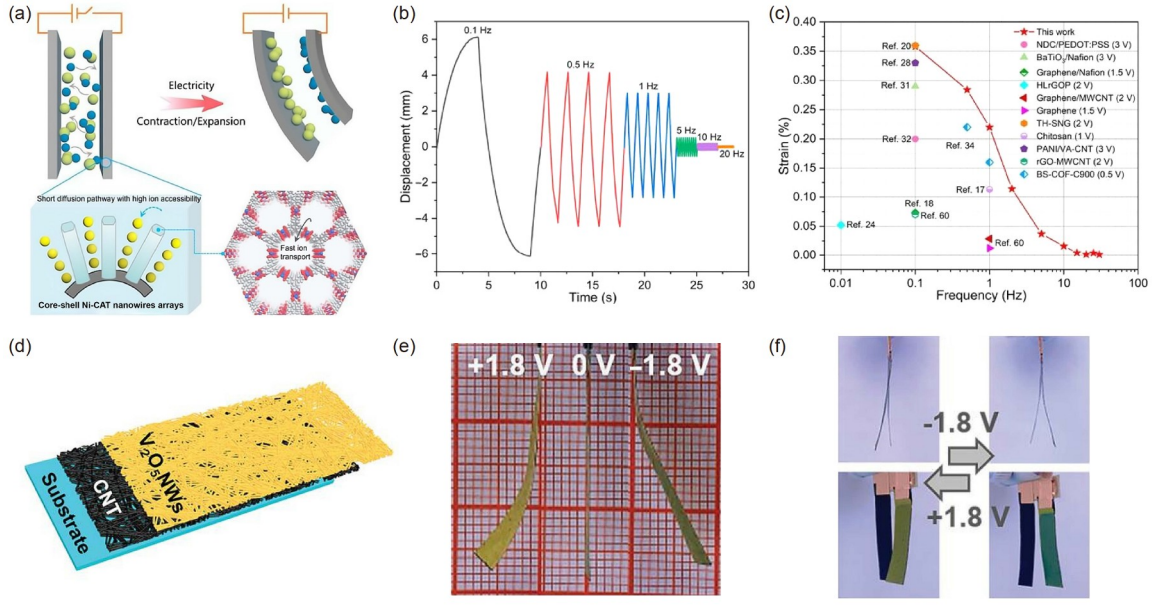


图 6 (网络版彩色)碳材料复合MOFs或V_2O_5作为电极的执行器的结构及性能图. (a) Ni-CAT NWAs-CNF执行器结构图; (b) Ni-CAT NWAs-CNF执行器在±3 V、0.1~20 Hz下的驱动位移图; (c) Ni-CAT NWAs-CNF执行器和其他执行器的频率-应变对比图[83](图中的文献来自文献[83]). Copyright©2021, American Chemical Society. (d) V_2O_5 NWs-SWCNT执行器电极结构图; (e) V_2O_5 NWs-SWCNT执行器在±1.8 V电压下的驱动位移图; (f) V_2O_5 NWs-SWCNT执行器在±1.8 V电压下的颜色变化图[85]. Copyright©2022, John Wiley and Sons

Figure 6 (Color online) The schematic and performance diagram of actuators based on the carbon materials composited with MOFs or V_2O_5 as electrodes. (a) The structure of the Ni-CAT NWAs-CNF actuator; (b) the displacement within a frequency range of 0.1 to 20 Hz under ±3 V; (c) Ragone plot comparison (frequency vs. strain) for the Ni-CAT NWAs-CNF actuator and other actuators[83] (the literature numbers in the figure are from Ref. [83]). Copyright©2021, American Chemical Society. (d) structure diagram of the V_2O_5 NWs-SWCNT electrode; (e) displacements of the V_2O_5 NWs-SWCNT actuator at ±1.8 V voltage; (f) the color change diagram of the V_2O_5 NWs-SWCNT actuator at ±1.8 V voltage[85]. Copyright©2022, John Wiley and Sons

个磷原子与周围3个磷原子通过共价键相连，层间通过范德华力结合．黑磷具有高的载流子迁移率(10^3 $cm^2/(V\ s)$)、高的开关比和高度的各向异性[86~88]．以MoS_2为代表的二维过渡金属硫化物是由上下两层硫族原子夹住中间层的过渡金属原子，形成类似三明治模式的层状结构，具有特殊的能带结构、优异的半导体性质以及大的活性作用位点[6]．MXene是指过渡金属碳/氮/碳氮化物衍生的具有$M_{n+1}X_nT_x$元素构成的二维层状材料，其中M表示过渡金属元素，X表示碳或氮，T是指材料表面的基团/修饰体，n通常在1~3之间，如$Ti_3C_2T_x$．MXene材料具有出色的机械强度和高电导率，可促进电极中的强相互作用和快速电子转移[89]．具有较大层间距和比表面的二维层状结构有利于离子的嵌入/脱嵌和快速扩散，能够通过双电层形成、离子插层或法拉第反应实现大量的电化学电荷存储并影响原子间的键和距离．石墨的层间距为0.34 nm，MoS_2的层间距为6.5 nm, BP的层间距为0.54 nm, MXene的层间距通常在0.9~1.2 nm之间，均有利于加强驱动变形．

2017年，Acerce等人[6]首次报道了基于MoS_2纳米片的电化学执行器，由MoS_2层、金层和聚酰亚胺胶带组装而成，所用电解液为H_2SO_4．在1 Hz下，MoS_2薄膜能够产生约17 MPa的机械应力以及约0.6%的应变，能够在几毫米的范围内提升超过电极150倍的质量，并循环数百次. 2019年，陈苏课题组[90]报道了共价桥接的黑磷/碳纳米管(BP-CNT)分层结构电极. BP提供了分层框架，加速了离子的嵌入/脱出，而CNT改善了BP的层间电子传导性和机械稳定性．执行器的器件结构为BP-CNT-CNT/$EMIBF_4$-PVDF-HFP/BP-CNT-CNT(图7(a))，在±2.5 V电压和0.1 Hz频率下弯曲位移为21.4 mm(应变为1.67%)，为纯CNT的7.2 mm的近3倍(图7(b))，当频率增加时应变随之减小(图7(c))．执行器在50万次循环后，性能仅下降9.8%．此外，执行器具有高电容(321.4 F/g)、低能耗/应变(0.04 W/(cm^2 %))、快应变和应力速率(11.57%/s，28.48 MPa/s)等，并且实现了如人工爪、翅膀振动、仿生花等仿生应用. 2019年, Pang等人[91]以$Ti_3C_2T_x$ (MXene)作为电极材料，以聚乙烯醇

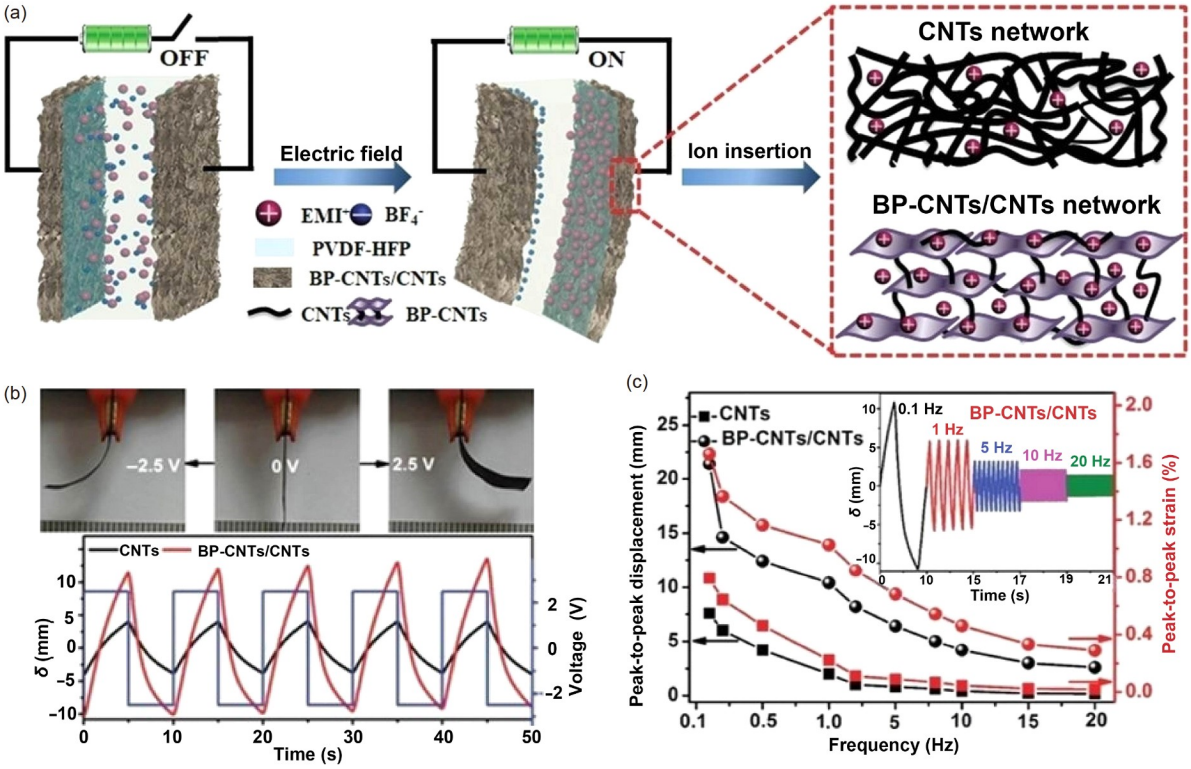


图 7 (网络版彩色)BP-CNT-CNT执行器结构及性能图[90]. (a) BP-CNT-CNT执行器结构图; (b) 执行器在±2.5 V、0.1 Hz下的驱动位移; (c) 执行器在不同频率下的驱动位移和应变, 插图: 随频率增加而发生的驱动位移. Copyright©2019, John Wiley and Sons

Figure 7 (Color online) The structure and performance diagram of the BP-CNT-CNT actuator[90]. (a) Schematic diagram of the actuator structure; (b) bending deformations of actuators at ±2.5 V, 0.1 Hz; (c) peak-to-peak displacements and strains under different frequency responses. Inset: Actuation displacements with increasing frequencies. Copyright©2019, John Wiley and Sons

(PVA)凝胶混合H_2SO_4作为固态电解质, 得到了0.29%的应变. 2021年, 张忠课题组[89]将$Ti_3C_2T_x$ (MXene)和聚苯乙烯(PS)微球结合, 从而形成三维的电极构架, 进一步拓宽了离子传输通道. 该执行器的弯曲应变约为1.18%. 2022年, Chen等人[92]构筑了甲基纤维素/$Ti_3C_2T_x$ (MXene)复合材料, 甲基纤维素不但加大了层间距, 而且使得MXene片产生滑动能力. 与纯MXene相比, 复合薄膜虽然导电率有所降低, 但是杨氏模量(1.93 GPa)、吸水溶胀度(20.4%)及驱动性能(尖端位移19.4 mm)都得到了明显提高. 同年, 刘磊团队[93]使用PEDOT:PSS作为黏合剂, 将银纳米线嵌入$Ti_3C_2T_x$ (MXene)片中形成高度互连的3D导电网络, 基于该混合材料电极的软执行器实现了0.48%的大弯曲应变(0.1 Hz、±0.5 V正弦电压)、5 h的耐久性(维持91.9%)、快速响应时间(≈5 s)、高功率密度(7.53 kW/m^3)和高能量密度(18.83 kJ/m^3). 由4个执行器组成的抓取机器人可以在1 V下抓起自身5.05倍(138 mg)的物体; 两个执行器相互连接从而模拟蝴蝶翅膀(286 mg)的拍动, 显示了驱动器的软机器人能力.

新型二维材料的引入拓宽了电化学执行器电极材料的选择范围, 促进了执行器机械性能的改善, 而且其较宽的层间距和诸多的电化学活性位点实现了离子的短程扩散和快速注入, 进一步提升了器件的执行性能.

4 总结

综上所述, 电化学执行器是通过电化学过程将电能转化为机械能, 进而发生尺寸、形状或位置可逆变化的装置, 未来可应用于可穿戴电子设备、人机交互和仿生技术等领域, 这就要求执行器具有轻柔、响应快、循环稳定性高、驱动幅度大和驱动力强等特点. 执行器的驱动性能涉及材料本身的电子离子传导性、电化学活性、机械性能等. 本文综述了近年来用于电化学执行器的非金属电极材料研究进展, 包括导电聚合物、碳材料、新型二维材料及其复合材料. 表1列举了基于上述材料的电化学执行器的性能参数. 导电聚合物材料主要特点是离子活性高、应变范围宽、成膜性好, 但是导电性较差, 强度和刚度较低. 碳材料具有导电性高、循环稳定性和机械性能良好等优势, 但是离子存储能力较差, 且成本比较高. 未经掺杂的导电聚合物的电导率通常在10^{-6}~10^{-2} S/m, 掺杂后其电导率可以在绝缘体-半导体-金属态较宽的范围内变化. 虽然导电聚合物的电导率可以通过掺杂来进行提升, 但是一般而言, 碳材料的导电性要优于导电聚合物, 例如石墨烯的电导率可达10^6 S/m, 而且可以通过杂原子修饰来进一步提升电学性能, 同时碳材料的杨氏模量也比聚合物要高出2~3个数量级. 然而, 碳材料展现出的是单一的双电层电容特性, 导电聚合物材料具有较强的法拉第电容效应, 能够加强和离子之间的相互作用, 更好地容纳离子的嵌入/脱出. 新兴的二维材料则表现出较好的导电性、结构的有序性和溶剂亲和性, 然而在成膜方面还需要复合其他材料起到黏合剂的作用. 此外, 多孔框架类材料作为增加孔隙和比表面积的有效手段, 也越来越多地用于执行器电极材料之中.

目前电化学执行器的发展体现出3个重要的趋势. 第一是对电极层和电解质层的研究和理解在不断加深, 对相关材料和结构的要求在不断提高. 单一的导电聚合物材料和单一的碳材料都存在一些性能方面的不足, 因此通过将不同的材料进行复合, 结合不同材料的优势, 有望在机电性能、力学性能、电化学性能等方面均展现出理想效果. 同时, 在电极层或电解质层引入多孔网络或有序的低维孔隙结构也被证明是增加离子传导路径、提高致动性能的有效方法. 此外, 近年来频繁报道的碳纤维纱线的螺旋加捻结构也能够进一步放大材料的伸缩形变. 第二是离子执行器从单纯的电化学驱动机制发展到多因素驱动, 从单一执行器的摆动行为到多个执行器阵列集成实现仿生机器人功能. 如电渗泵送辅助驱动的多响应致动器[23]、电致变色材料制备的既能致动又能变色的多功能执行器[85]、电磁同时驱动从而展现出悬停状态的蜂鸟机器人[57]、来回摆动的人造鱼鳍[45]和人造蝴蝶[93]、模拟人类手指屈伸肌肉的人造手指[73]、仿真10个手指演奏电子钢琴[54]等, 充分说明了电化学执行器的兼容性和可拓展性. 第三是电化学执行器和其他各类电驱动元器件的集成电路系统近年来发展迅速, 对人类感知、判断和动作行为的模拟已成为交互式人机界面和智能机器人的重要应用领域. 例如, 通过将柔性传感器、阈值开关忆阻器和柔性执行器集成在一起, 可以形成完整反射弧来模拟生物膀胱中的舒张反射弧的作用[94]以及婴儿的抓握反射[95]; 气体传感器可感知并识别有害气体的存在, 相应电阻的变化可以激活忆阻器并触发电化学执行器的运动保护措施[96]; 通过光电人工突触结合压力传感器来感知和处理视觉和触觉信息, 并控制人工肌肉动作以响应环境刺激[97]等. 因此, 电化学执行器正在发展成为

表 1 基于导电聚合物、碳材料、二维材料及其复合材料作为电极材料的电化学执行器的性能参数[a)]

Table 1 Performance parameters of electrochemical actuators based on conductive polymers, carbon materials, two-dimensional materials, and their composite materials as electrode materials

电极材料类型	执行器结构	电导率 (S/cm)	电容 (F/g)	离子电导率(mS/cm)[a]/转移电阻[b] (Ω)	驱动位移 (mm)	杨氏模量[a]/拉伸模量[b] (MPa)	驱动应变 (%)	能量转换效率 (%)	响应速度[a](s)/形变率[b] (%/s)[I]/(mm/s)[II]	循环稳定性	比表面积 (m^2/g)	执行器尺寸
导电聚合物类	PEDOT:PSS-MWCNTs/TPU:EMIBF$_4$/PEDOT:PSS-MWCNTs[44]	153.75	95.63		15.7 (2.5 V, 0.1 Hz)	[b]918.27	0.64	1.04	[bI]8.83	10万次保持99.4%		宽0.5 cm, 长2 cm, 厚110 μm
	PEDOT:PSS-3D GCN-NG/Nafion-EMImBF$_4$/PEDOT:PSS-3D GCN-NG[45]	780	110	[b]3.7	6.5 (0.5 V, 0.1 Hz)	[b]1330	0.52	1.9		5 h保持93%	179	宽0.3 cm, 长1.8 cm, 厚100~300 μm
	PEDOT:PSS-BS-COF-Cs/EMImBF$_4$-Nafion/PEDOT:PSS-BS-COF-Cs[52]	752	389	[b]~4.3	8.6 (±0.5 V, 0.1 Hz)	[b]1664	0.62			6 h保持90%	720.57	宽0.3 cm, 长2 cm
	PEDOT:PSS-CTF/EMImBF$_4$-Nafion/PEDOT:PSS-CTF[54]		467		17.0 (±0.5 V, 0.1 Hz)					1.5万次保持99%	1192	厚115 μm
	PEDOT:PSS-Ni-MOFs-700C/EMImBF$_4$-Nafion/PEDOT:PSS-Ni-MOFs-700C[57]	0.25	247	[b]18	30 (±1 V, 0.1 Hz)		0.72		[a]1.52	3万次保持不变	160	长2 cm, 厚130 μm
碳材料类	Graphdiyne-PVDF/EMIBF$_4$-PVDF/Graphdiyne-PVDF[82]		237	[b]18.4	32 (±2.5 V, 0.1 Hz)	[a]420		6.03		10万次保持不变	864.7	宽0.25 cm, 长2.5 cm, 厚80 μm
	g-CN-CNT-PVDF-EMIBF$_4$/PEO-NBR-EMIBF$_4$/g-CN-CNT-PVDF-EMIBF$_4$[18]	382	259.4	[a]0.25	16.45±1.05 mm (±3 V, 0.1 Hz)		0.93 ±0.03		[a]0.3	10万次保持不变	284.3	宽0.25 cm, 长2 cm, 厚85 μm
	rGO-Ag/PVDF-HFP/rGO-Ag[81]	900					0.443					宽0.5 cm, 长3.5 cm, 厚150 μm
二维材料类	PS-MXene/EMIBF$_4$-PVDF/PS-MXene[89]	690	55		35 (±1.5 V, 0.1 Hz)	[a]246.4	1.18		[bII]16.8	1万次保持90%		宽0.5 cm, 长2.0 cm, 厚60~95 μm
	BP-CNT-CNTs/EMIBF$_4$-PVDF-HFP/BP-CNT-CNTs[90]	192.5	321.4		21.4 (±2.5 V, 0.1 Hz)	[a]246.1	1.67	7.47	[bI]11.57	50万次保持90.2%	91.62	宽0.5 cm, 长2.3 cm, 厚115 μm

a) 空格处表示无数据

一个多学科交叉的研究领域，需要来自材料、化学、物理、电子等不同领域的研究人员共同致力于探索新型的执行器电极材料，并为未来电化学执行器在产业界的实际应用提供灵感.

参考文献

1 Alici G. Softer is harder: What differentiates soft robotics from hard robotics? MRS Adv, 2018, 3: 1557–1568

2 Park K H, Yoon B S, Nguyen N T, et al. Piezo-composite actuated control surface system for flying vehicle. Aircraft Eng Aerospace Tech, 2010, 82: 372–375

3 Simu U, Johansson S. Fabrication of monolithic piezoelectric drive units for a miniature robot. J Micromech Microeng, 2002, 12: 582–589

4 Zhang J, Song L, Zhang Z, et al. Environmentally responsive graphene systems. Small, 2014, 10: 2151–2164

5 Kong L, Chen W. Carbon nanotube and graphene-based bioinspired electrochemical actuators. Adv Mater, 2014, 26: 1025–1043

6 Acerce M, Akdoğan E K, Chhowalla M. Metallic molybdenum disulfide nanosheet-based electrochemical actuators. Nature, 2017, 549: 370–373
7 Zhang Z, Zhu B, Peng Z, et al. Programmable and thermally hardening composite yarn actuators with a wide range of operating temperature. Adv Mater Technol, 2020, 5: 2000329
8 Gao Y Y, Han B, Zhao W Y, et al. Light-responsive actuators based on graphene. Front Chem, 2019, 7: 506
9 Ilievski F, Mazzeo A D, Shepherd R F, et al. Soft robotics for chemists. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 1890–1895
10 Li Y, Yu P, Ma W, Mao L. High-Performance electrochemical actuator under an ultralow driving voltage with a mixed electronic-ionic conductive metal-organic framework. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15: 56158–56166
11 Zhang D, Yang K, Liu X, et al. Boosting the photothermal conversion efficiency of MXene film by porous wood for light-driven soft actuators. Chem Eng J, 2022, 450: 138013
12 Zhou W, Li Y, Zheng T, et al. A simple time-predicting-based pressure control method for soft pneumatic actuators using on/off solenoid valves. J Appl Phys, 2022, 131: 104502
13 Ren M, Dong L, Wang X, et al. Dual-ion co-regulation system enabling high-performance electrochemical artificial yarn muscles with energy-free catch states. Nano-Micro Lett, 2023, 15: 162
14 Hakamada M, Matsumura S, Mabuchi M. Electrochemical actuation of nanoporous Ni in NaOH solution. Mater Lett, 2012, 70: 132–134
15 Liu L, Su L, Lu Y, et al. The origin of electrochemical actuation of MnO_2/Ni bilayer film derived by redox pseudocapacitive process. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1806778
16 Li J, Ma W, Song L, et al. Superfast-response and ultrahigh-power-density electromechanical actuators based on hierarchal carbon nanotube electrodes and chitosan. Nano Lett, 2011, 11: 4636–4641
17 Kim O, Shin T J, Park M J. Fast low-voltage electroactive actuators using nanostructured polymer electrolytes. Nat Commun, 2013, 4: 2208
18 Wu G, Hu Y, Liu Y, et al. Graphitic carbon nitride nanosheet electrode-based high-performance ionic actuator. Nat Commun, 2015, 6: 7258
19 Kotal M, Kim J, Kim K J, et al. Sulfur and nitrogen co-doped graphene electrodes for high-performance ionic artificial muscles. Adv Mater, 2016, 28: 1610–1615
20 Han Z, Qi Z, Wei Q, et al. The mechanical effect of MnO_2 layers on electrochemical actuation performance of nanoporous gold. Nanomaterials, 2020, 10: 2056
21 Lu C, Chen X. Flexible and electroactive ionogel graphene composite actuator. Materials, 2020, 13: 656
22 Zhang Y S, Khademhosseini A. Advances in engineering hydrogels. Science, 2017, 356: eaaf3627
23 Ko J, Kim D, Song Y, et al. Electroosmosis-driven hydrogel actuators using hydrophobic/hydrophilic layer-by-layer assembly-induced crack electrodes. ACS Nano, 2020, 14: 11906–11918
24 Mukai K, Asaka K, Sugino T, et al. Highly conductive sheets from millimeter-long single-walled carbon nanotubes and ionic liquids: Application to fast-moving, low-voltage electromechanical actuators operable in air. Adv Mater, 2009, 21: 1582–1585
25 Cottinet P J, Souders C, Labrador D, et al. Nonlinear strain-electric field relationship of carbon nanotube buckypaper/nafion actuators. Sens Actuat A-Phys, 2011, 170: 164–171
26 Zhang J, Bai Q, Zhang Z. Dealloying-driven nanoporous palladium with superior electrochemical actuation performance. Nanoscale, 2016, 8: 7287–7295
27 Oguro K. Bending of an ion-conducting polymer film-electrode composite by an electric stimulus at low voltage. J Micromach Soc, 1992, 5: 27–30
28 Kramer D, Viswanath R N, Weissmüller J. Surface-stress induced macroscopic bending of nanoporous gold cantilevers. Nano Lett, 2004, 4: 793–796
29 Detsi E, Sellès M S, Onck P R, et al. Nanoporous silver as electrochemical actuator. Scripta Mater, 2013, 69: 195–198
30 Okulov I V, Weissmüller J, Markmann J. Dealloying-based interpenetrating-phase nanocomposites matching the elastic behavior of human bone. Sci Rep, 2017, 7: 20
31 Bai Q, Zhang C, Tan F, et al. Nanoporous copper as an inexpensive electrochemical actuator responsive to sub-volt voltages. Electrochem Commun, 2021, 124: 106940
32 Deng Q, Jia H, An C, et al. Progress and prospective of electrochemical actuator materials. Compos Part A-Appl Sci Manuf, 2023, 165: 107336
33 Shirakawa H, McDiarmid A, Heeger A. Focus article: Twenty-five years of conducting polymers. Chem Commun, 2003, 1: 1–4
34 Lee K K C, Dobashi Y, Herman P R, et al. Improved charging and strain rates by laser perforating polypyrrole actuator electrodes. Smart Mater Struct, 2018, 28: 015028
35 Yamada M, Kondo M, Mamiya J, et al. Photomobile polymer materials: Towards light-driven plastic motors. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 4986–4988
36 Alici G, Spinks G M, Madden J D, et al. Response characterization of electroactive polymers as mechanical sensors. IEEE ASME Trans Mechatron, 2008, 13: 187–196
37 Lee K, Cho S, Heum Park S, et al. Metallic transport in polyaniline. Nature, 2006, 441: 65–68

38 Gunbas G, Toppare L. Electrochromic conjugated polyheterocycles and derivatives—Highlights from the last decade towards realization of long lived aspirations. Chem Commun, 2012, 48: 1083–1101

39 Mazzoldi A, Degl'Innocenti C, Michelucci M, et al. Actuative properties of polyaniline fibers under electrochemical stimulation. Mater Sci Eng-C, 1998, 6: 65–72

40 Yu F, Ciou J H, Chen S, et al. Ionic covalent organic framework based electrolyte for fast-response ultra-low voltage electrochemical actuators. Nat Commun, 2022, 13: 390

41 Lan L Z, Zhang Q, Mao J F, et al. Construction and biomedical applications of conductive polymer artificial muscle (in Chinese). Chin Polym Bull, 2021, 9: 31–40 [蓝丽珍, 张倩, 毛吉富, 等. 导电聚合物人工肌肉的构建及其生物医学应用. 高分子通报, 2021, 9: 31–40]

42 Li Y, Liu W, Gao X, et al. Carbon nanomaterials-PEDOT:PSS based electrochemical ionic soft actuators: Recent development in design and applications. Sens Actuat A-Phys, 2023, 354: 114277

43 Terasawa N, Asaka K. High-performance PEDOT:PSS/single-walled carbon nanotube/ionic liquid actuators combining electrostatic double-layer and faradaic capacitors. Langmuir, 2016, 32: 7210–7218

44 Wang D, Lu C, Zhao J, et al. High energy conversion efficiency conducting polymer actuators based on PEDOT:PSS/MWCNTs composite electrode. RSC Adv, 2017, 7: 31264–31271

45 Kotal M, Kim J, Tabassian R, et al. Highly bendable ionic soft actuator based on nitrogen-enriched 3D hetero-nanostructure electrode. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1802464

46 Nguyen V H, Kim J, Tabassian R, et al. Electroactive artificial muscles based on functionally antagonistic core-shell polymer electrolyte derived from PS-*b*-PSS block copolymer. Adv Sci, 2019, 6: 1801196

47 Xiang K, Chen T, Wang Y. The highly stable air-working electro-active ionic polymer actuator based on nitrogen-doped graphene aerogel flexible electrode. J Mater Sci-Mater Electron, 2021, 32: 21395–21405

48 Cote A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. Science, 2005, 310: 1166–1170

49 Zeng Y, Zou R, Zhao Y. Covalent organic frameworks for CO_2 capture. Adv Mater, 2016, 28: 2855–2873

50 Ha D G, Wan R, Kim C A, et al. Exchange controlled triplet fusion in metal-organic frameworks. Nat Mater, 2022, 21: 1275–1281

51 Chueh C C, Chen C I, Su Y A, et al. Harnessing MOF materials in photovoltaic devices: Recent advances, challenges, and perspectives. J Mater Chem A, 2019, 7: 17079–17095

52 Roy S, Kim J, Kotal M, et al. Collectively exhaustive electrodes based on covalent organic framework and antagonistic Co-doping for electroactive ionic artificial muscles. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1900161

53 Mahato M, Tabassian R, Nguyen V H, et al. Sulfur-and nitrogen-rich porous π-conjugated COFs as stable electrode materials for electro-ionic soft actuators. Adv Funct Mater, 2020, 30: 2003863

54 Mahato M, Tabassian R, Nguyen V H, et al. CTF-based soft touch actuator for playing electronic piano. Nat Commun, 2020, 11: 5358

55 Lu F, Xiang K, Wang Y, et al. Electrochemical actuators based on nitrogen-doped carbons derived from zeolitic imidazolate frameworks. Mater Des, 2020, 187: 108405

56 Lu F, Chen T, Xiang K, et al. Ionic electro-active polymer actuator based on cobalt-containing nitrogen-doped carbon/conducting polymer soft electrode. Polym Testing, 2020, 84: 106413

57 Mahato M, Hwang W J, Tabassian R, et al. A dual-responsive magnetoactive and electro-ionic soft actuator derived from a nickel-based metal-organic framework. Adv Mater, 2022, 34: 2203613

58 Sambyal P, Mahato M, Taseer A K, et al. Magnetically and electrically responsive soft actuator derived from ferromagnetic bimetallic organic framework. Small, 2023, 19: 2207140

59 Park M, Kim J, Song H, et al. Fast and stable ionic electroactive polymer actuators with PEDOT:PSS/(graphene-Ag-nanowires) nanocomposite electrodes. Sensors, 2018, 18: 3126

60 Ebadi S V, Semnani D, Fashandi H, et al. Synthesis and characterization of a novel polyurethane/polypyrrole-p-toluenesulfonate (PU/PPy-pTS) electroactive nanofibrous bending actuator. Polyms Adv Techs, 2019, 30: 2261–2274

61 Hines L, Petersen K, Lum G Z, et al. Soft actuators for small-scale robotics. Adv Mater, 2017, 29: 1603483

62 Pop E, Mann D, Wang Q, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. Nano Lett, 2006, 6: 96–100

63 Hong S, Myung S. A flexible approach to mobility. Nat Nanotech, 2007, 2: 207–208

64 Dumortier H, Lacotte S, Pastorin G, et al. Functionalized carbon nanotubes are non-cytotoxic and preserve the functionality of primary immune cells. Nano Lett, 2006, 6: 1522–1528

65 Thompson B C, Moulton S E, Gilmore K J, et al. Carbon nanotube biogels. Carbon, 2009, 47: 1282–1291

66 Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors. Nano Lett, 2008, 8: 3498–3502

67 Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. Phys Rev Lett, 2008, 100: 016602

68 Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. Science, 2008, 321: 385–388
69 van den Brink J. From strength to strength. Nat Nanotech, 2007, 2: 199–201
70 Haley M M, Brand S C, Pak J J. Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: Synthesis of graphdiyne substructures. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 836–838
71 Jia Z, Li Y, Zuo Z, et al. Synthesis and properties of 2D carbon—Graphdiyne. Acc Chem Res, 2017, 50: 2470–2478
72 Baughman R H, Cui C, Zakhidov A A, et al. Carbon nanotube actuators. Science, 1999, 284: 1340–1344
73 Liu X, Ji H, Liu B, et al. All-solid-state carbon-nanotube-fiber-based finger-muscle and robotic gripper. Int J Smart Nano Mater, 2022, 13: 64–78
74 Ren M, Xu P, Zhou Y, et al. Stepwise artificial yarn muscles with energy-free catch states driven by aluminum-ion insertion. ACS Nano, 2022, 16: 15850–15861
75 Xie X, Qu L, Zhou C, et al. An asymmetrically surface-modified graphene film electrochemical actuator. ACS Nano, 2010, 4: 6050–6054
76 Lu C, Yang Y, Wang J, et al. High-performance graphdiyne-based electrochemical actuators. Nat Commun, 2018, 9: 752
77 Lu L, Liu J, Hu Y, et al. Highly stable air working bimorph actuator based on a graphene nanosheet/carbon nanotube hybrid electrode. Adv Mater, 2012, 24: 4317–4321
78 Gogotsi Y, Nikitin A, Ye H, et al. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. Nat Mater, 2003, 2: 591–594
79 Palmre V, Torop J, Arulepp M, et al. Impact of carbon nanotube additives on carbide-derived carbon-based electroactive polymer actuators. Carbon, 2012, 50: 4351–4358
80 Wu G, Hu Y, Zhao J, et al. Ordered and active nanochannel electrode design for high-performance electrochemical actuator. Small, 2016, 12: 4986–4992
81 Lu L, Liu J, Hu Y, et al. Graphene-stabilized silver nanoparticle electrochemical electrode for actuator design. Adv Mater, 2013, 25: 1270–1274
82 Lu C, Huang Q, Chen X. High-performance silicon nanocomposite based ionic actuators. J Mater Chem A, 2020, 8: 9228–9238
83 Shi Y X, Wu Y, Wang S Q, et al. Soft electrochemical actuators with a two-dimensional conductive metal-organic framework nanowire array. J Am Chem Soc, 2021, 143: 4017–4023
84 Li K, Shao Y, Yan H, et al. Lattice-contraction triggered synchronous electrochromic actuator. Nat Commun, 2018, 9: 4798
85 Ling Y, Fan H, Wang K, et al. Electrochemical actuators with multicolor changes and multidirectional actuation. Small, 2022, 18: 2107778
86 Zhang X, Xie H, Liu Z, et al. Black phosphorus quantum dots. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 3653–3657
87 Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors. Nat Nanotech, 2014, 9: 372–377
88 Qiao J, Kong X, Hu Z X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. Nat Commun, 2014, 5: 4475
89 Wang T, Wang T, Weng C, et al. Engineering electrochemical actuators with large bending strain based on 3D-structure titanium carbide MXene composites. Nano Res, 2021, 14: 2277–2284
90 Wu G, Wu X, Xu Y, et al. High-performance hierarchical black-phosphorous-based soft electrochemical actuators in bioinspired applications. Adv Mater, 2019, 31: 1806492
91 Pang D, Alhabeb M, Mu X, et al. Electrochemical actuators based on two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ (MXene). Nano Lett, 2019, 19: 7443–7448
92 Chen S, Ciou J H, Yu F, et al. Molecular-level methylcellulose/MXene hybrids with greatly enhanced electrochemical actuation. Adv Mater, 2022, 34: 2200660
93 Liu L, Wang C, Wu Z, et al. Ultralow-voltage-drivable artificial muscles based on a 3D structure MXene-PEDOT:PSS/AgNWs electrode. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14: 18150–18158
94 Wang D, Zhao S, Li L, et al. All-flexible artificial reflex arc based on threshold-switching memristor. Adv Funct Mater, 2022, 32: 2200241
95 He K, Liu Y, Wang M, et al. An artificial somatic reflex arc. Adv Mater, 2020, 32: 1905399
96 Gao Z, Chen S, Li R, et al. An artificial olfactory system with sensing, memory and self-protection capabilities. Nano Energy, 2021, 86: 106078
97 Sun L, Du Y, Yu H, et al. An artificial reflex arc that perceives afferent visual and tactile information and controls efferent muscular actions. Research, 2022, 2022: 9851843

Summary for “用于电化学执行器的非金属电极材料研究进展”

Research progress of non-metallic electrode materials for electrochemical actuators

Shasha Wang[1], Yan’ang Li[1], Huichan Deng[1], Zhixiang Guo[1], Yuhe Kan[2], Hongtao Cao[1*] & Linghai Xie[1*]

[1] *State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China;*
[2] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huai’an 223300, China*
* Corresponding authors, E-mail: iamhtcao@njupt.edu.cn; iamlhxie@njupt.edu.cn

Electrochemical actuators have the remarkable ability to efficiently convert electrical or chemical energy into mechanical work. This capability has captured the attention of researchers in the fields of artificial muscles, bionic robotics, and miniaturized medical devices. A standard electrochemical actuator typically comprises electrode and electrolyte layers. The electrode layers play a pivotal role in determining the actuator’s driving capability and electrochemical performance. Traditionally, metal materials were used for these electrodes, but they exhibited limited flexibility and poor cycle stability. Consequently, an increasing number of researchers are now exploring non-metallic electrode materials as a promising alternative.

This paper presents a comprehensive overview of recent advancements in non-metallic electrode materials for electrochemical actuators. To begin, we introduce the device structures and operational principles of electrochemical actuators. When compared with other types of flexible actuators, including thermal, optical, and pneumatic actuators, electrochemical actuators offer distinct advantages such as lightweight construction, low voltage requirements, exceptional controllability, rapid response times, and extended durability.

Subsequently, we delve into an examination of various electrode materials, encompassing conductive polymers, carbon-based materials, novel two-dimensional substances, and their composite counterparts. We thoroughly evaluate the advantages and disadvantages associated with non-metallic electrode materials deployed in these actuators.

Conductive polymer materials are distinguished by their high ionic activity, expansive strain range, and excellent film-forming characteristics. However, they tend to exhibit relatively lower electrical conductivity, diminished strength, and reduced stiffness. In contrast, carbon materials offer superior electrical conductivity, cycle stability, and robust mechanical properties. Nonetheless, they possess a weaker ion storage capacity and can be more cost-intensive. It is noteworthy that although the conductivity of conductive polymers can be enhanced through doping, carbon materials generally surpass them in terms of conductivity. Furthermore, the Young’s modulus of carbon materials significantly surpasses that of polymers. However, while carbon materials demonstrate a double-layer capacitance, conductive polymer materials exhibit a pronounced Faraday capacitance effect. This effect reinforces interactions with ions and facilitates ion insertion and removal. Emerging two-dimensional materials exhibit commendable electrical conductivity, structural order, and solvent compatibility. Nevertheless, they often necessitate integration with other materials to serve as effective film binders. Additionally, porous framework materials, increasingly harnessed to augment porosity and specific surface area, are now being incorporated into actuator electrode materials.

Finally, we offer insight into the future trajectory of electrochemical actuators and electrode materials. The ongoing development of electrochemical actuators continues to elevate the demands placed on related materials and structural designs. By orchestrating composite integration of diverse materials, leveraging the unique strengths of individual components, we anticipate realizing optimal outcomes across electromechanical performance, mechanical properties, and electrochemical characteristics. Furthermore, ion actuators have transitioned from rudimentary electrochemical driving mechanisms to multifactor-driven systems. They have evolved from singular actuators to integrated arrays, culminating in sophisticated circuitry systems that incorporate various other electrically driven components, such as flexible sensors and memristors. This comprehensive integration endeavors to replicate human sensory perception, cognitive judgment, and physical action. As a result, it holds immense potential for applications in interactive human-machine interfaces and the advancement of intelligent robotics.

electrochemical actuators, conductive polymer materials, carbon materials, new two-dimensional materials, composite materials

doi: 10.1360/TB-2023-0496