

• 综述 •

离子型电活性聚合物驱动器的研究进展

刘 意, 刘志伟, 梁永日 *

(亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学材料科学与工程学院, 秦皇岛 066000)

摘要:近年来软驱动材料在可穿戴设备、医疗健康器件、软体机器人等领域中的重要应用引起了学术界和工业界的关注。在软驱动材料中,电活性聚合物材料(EAP)是一种在电场刺激下能够改变形状或尺寸的软驱动材料,可分为电子型和离子型EAP。与电子型EAP相比,离子型电活性聚合物(IEAP)驱动器因具有较低驱动电压,在医疗器械和可穿戴设备上具有显著的应用优势。近年来,随着电极材料和离子液体基聚合物凝胶电解质材料的发展,大大改善了传统IEAP驱动器的响应速度慢、大气中的耐久性差、电致变形和应力小等缺点。本综述中,我们较全面地总结了IEAP材料的类型以及其研究进展,包括基于离子聚合物-金属复合材料(IPMC)、导电聚合物材料(CP)、巴基凝胶(Bucky-gel)材料和离子凝胶(IG)材料等。此外,还总结了不同类型IEAP驱动器的机电耦合机制、性能和应用进展并讨论了IEAP驱动器未来发展趋势和面临的挑战。

关键词:软驱动材料;电活性聚合物材料;离子型电活性聚合物;软体机器人;机电性能

Research Progress of Ionic Electroactive Polymer Actuators

LIU Yi, LIU Zhi-wei, LIANG Yong-ri *

(State Key Lab of Metastable Materials Science and Technology, and School of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066000, China)

Abstract: In recent years, the important application prospect of soft actuator materials in wearable devices, medical and health devices, and soft robots *etc.* has received much academic and industrial attention. The electroactive polymer (EAP) which is a soft actuator material can change its shape or size by applying an electric field. The EAP materials can be divided into electronic and ionic EAP based on electromechanical mechanism. In contrast with electric EAPs, the ionic electroactive polymer (IEAP) based-actuators have significant advantages for applications in medical machines and wearable devices due to their low driving voltage. In recent years, the shortcomings of traditional IEAP-based actuators such as slow actuation rate, low durability in the atmosphere and low actuation strain and stress are significantly improved by developed electrode materials and ionic liquid based polymer gel electrolyte materials. In this review, we comprehensively summarized the progress of IEAP-based actuators including ionic polymer metal composite (IPMC) actuators, conductive polymer actuators, Bucky gel actuators and ionic gel actuators *etc.* In addition, we also reviewed the electromechanical coupling mechanisms and the application progresses of IEAP-based actuators, and discussed the challenges and future development trends of IEAP-based actuators.

Keywords: Soft actuated material; Electroactive polymer; Ionic electroactive polymer; Soft actuator; Electromechanical coupling

收稿:2022-03-24;修回:2022-05-28

基金项目:燕山大学“燕山学者”启动经费

作者简介:刘意,男,硕士研究生。Tel:18683879612,E-mail:liuyi9612@foxmail.com

* 通讯联系人:梁永日,教授,主要研究方向为电活性聚合物材料、功能聚氨酯弹性体、多相多组分聚合物体系的相分离与结晶。Tel:18010156705,E-mail:liangyr@ysu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.01.003

近年来,软体机器人在医疗机械、可穿戴设备、智能汽车及工业生产等领域中的重要应用引起了学术界和工业界的兴趣^[1]。与传统的机械机器人相比,软体机器人具有柔性、灵活、质量轻和简便等优点,在受限空间、多自由度以及便携等特定应用领域中具有独特的优势。软驱动材料是实现软体机器人驱动的关键材料,是一种在外界环境的刺激作用下(如温度、光、电、磁场和化学等)能够改变形状或尺寸的智能材料^[1]。电活性聚合物材料(EAP)是一种电场响应的软驱动材料,在电场作用下能够改变形状或尺寸。根据驱动机理,EAP可以分为电子型EAP和离子型电活性聚合(IEAP)。电子型EAP虽然具有响应速度快、电致应变和应力大的优点,但是其驱动需要几千伏的电压,这严重地限制了其在医疗机器和可穿戴等领域中的实际应用。与电子型EAP相比,IEAP只需要几伏的驱动电压,在微型软体机器人、体内用医疗机械和可穿戴设备等的应用中具有显著的优势^[2]。但是传统IEAP的驱动速度较慢、电致应变较小等问题需要进一步解决。近年来,随着电极材料和离子液体(IL)基聚合物凝胶电解质材料的发展,IEAP驱动器的响应速度慢、大气中的耐久性差、电致变形和应力小等问题得到了大大改善^[3,4]。

本综述中,我们较全面地总结了IEAP相关材料进展,包括基于离子聚合物-金属复合材料(IPMC)、导电聚合物材料(CP)、巴基凝胶(Bucky-gel)和离子凝胶(IG)等。此外,还总结了不同类型IEAP驱动器的机电耦合机制、性能和应用进展;并讨论了IEAP驱动器未来发展趋势和面对的挑战。本综述由以下4个部分组成:(1)IEAP驱动器的简介;(2)IEAP驱动器类型、原理和相关材料研究进展;(3)离子型聚合物材料在驱动器中的应用;(4)结论与展望。

1 离子型电活性聚合物驱动器的简介

IEAP驱动器一般具有电解质材料为中间层和电极材料为上下层的三明治结构,如图1(a)所示。IEAP驱动器在电场作用下的弯曲变形驱动力主要源于离子在电极材料上的富集或氧化还原反应而引起的电极材料的膨胀或收缩。其中,电解质材料起到电场下传输离子的作用,而电极材料起到膨胀或收缩的作用。因此,IEAP驱动器的电致应变依赖于驱动器的模量、电解质中的离子

浓度、电极材料的吸电荷容量,而IEAP驱动器的电场响应速度依赖于电解质中离子的迁移速度。根据不同的电极材料和作用机理,IEAP驱动器可细分为IPMC驱动器、CP驱动器和巴基凝胶驱动器和IG驱动器等。其中,IPMC驱动器是最早发展起来的IEAP驱动器,一般由离子交换膜、水溶液电解质和电极材料组成。由于水溶液电解质在空气中容易失去水分,严重限制了IPMC的使用环境。后续的研究中,为了克服传统IPMC缺点,发展起来了新型IEAP驱动器,包括CP驱动器、巴基凝胶驱动器和IG驱动器等。例如,2005年Fukushima等^[5]首次提出了在空气中能使用的基于IL的巴基凝胶驱动器等。

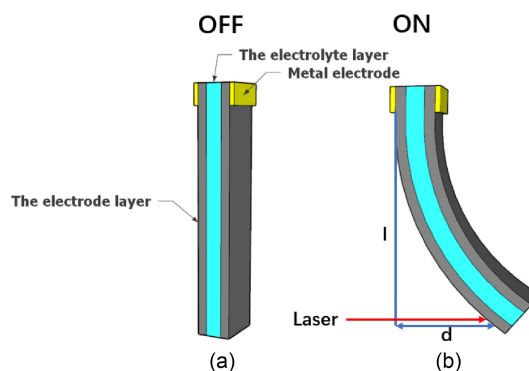


图1 (a) IEAP驱动器和(b) IEAP驱动器通电下弯曲

Figure 1 (a) Structure of IEAP actuator,

(b) IEAP actuator bending under electric field

一般IEAP驱动器在电场作用下发生弯曲变形。弯曲变形相关的电致应变、电致应力、响应速度和耐久性等性能参数是评价IEAP驱动器性能的重要指标。其中,电致应变和电致应力是可以通过实验测得的弯曲位移量(d)来计算得到的。图1(b)显示利用激光位移传感器测试IEAP驱动器的电致位移量的方法。如假设IEAP的弯曲满足单臂梁的弯曲变形模型,IEAP驱动器的电致应变和电致应力可以通过式(1)和式(2)计算得到。

Sugino等^[6]提出了弯曲变形应变与位移量之间的关系式,如式(1)所示:

$$\xi = \frac{2dW}{l^2 + d^2} \quad (1)$$

其中 ξ 为弯曲变形应变; d 为位移量(mm); l 为自由长度(mm); W 为厚度(mm)。

最大弯曲位移与电场力关系,如式(2)所示:

$$d = \frac{Fl^3}{8EI} \quad (2)$$

其中 F 为电场诱导的驱动力; EI 为弯曲刚度; I 为惯性矩, $I = \frac{bW^3}{12}$; E 为模量。

2 离子型电活性聚合物驱动器类型及其研究进展

2.1 离子聚合物-金属复合材料驱动器

IPMC 是一类具有电活性的离子聚合物复合材料^[7], 其电活性特性和机电耦合机理最早是由美国和日本的研究者在 1992 年发现的^[8]。IPMC 驱动器通常由离子交换聚合物膜、电解液以及两侧的金属电极构成。普遍认为 IPMC 驱动器的机电耦合机理是驱动器在电场的作用下, 电解液中

的水合阳离子通过离子交换聚合物膜后向阴极移动, 使阴极区域发生电荷排斥作用引起膨胀, 产生形变^[9~11] (图 2a)。因此, IPMC 的机电耦合性能主要依赖于离子交换膜的性能以及电极的电荷吸附能力等^[12]。IPMC 驱动器具有驱动电压低、质量轻、灵活和柔性^[13] 等优点, 但是也存在一些不足。例如输出应力小^[11]、容易松弛^[14]、响应速度较慢^[15]、电极容易疲劳从而产生裂纹^[16] 和水的蒸发导致使用寿命较低等。为了解决这些问题, 研究者们从制备方法、离子交换聚合物膜、电极和电解液等 4 个方面入手进行了大量的改进工作, 其研究进展如下。

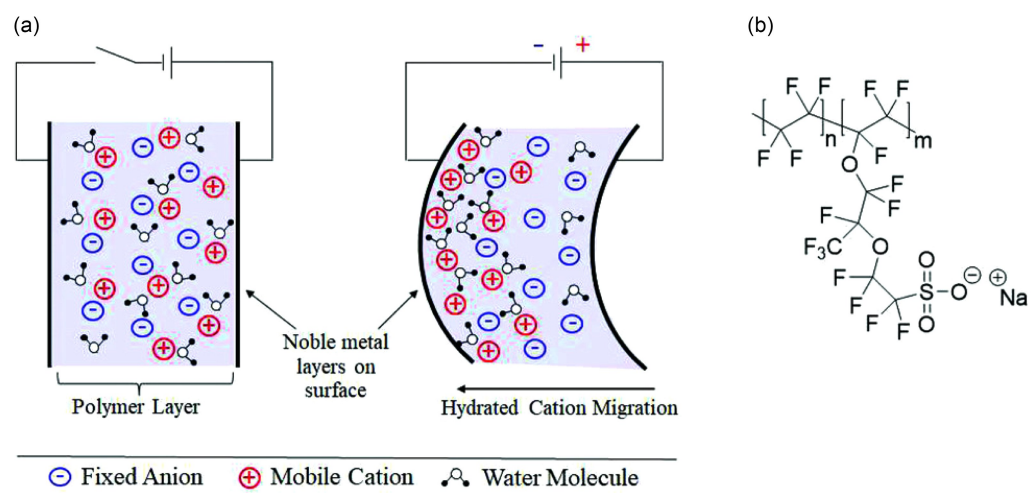


图 2 (a) IPMC 致动器的驱动机制, (b) 含有钠反离子的 Nafion 结构^[17]
(2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

Figure 2 (a) The actuation mechanism of IPMC actuator and (b) structure of Nafion containing a sodium counterion
(Reprinted with permission from Ref. [17]; Copyright 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

2.1.1 离子交换聚合物膜材料对 IPMC 驱动性能的影响

离子交换聚合物膜是一种含离子基团的、对溶液里的离子具有选择透过能力的高分子膜^[18], 是决定电场作用下离子的迁移速度和通量的关键材料。离子交换聚合物的高分子链上一般含有离子基团, 如磺酸基团 (HSO_3^-)、羧酸基团或者铵根离子等^[18], 起到离子交换作用。例如, 在 Nafion 膜的分子链的侧链末端的 HSO_3^- (图 2b) 可以形成亲水通道^[18]。目前常见的商业化离子交换聚合物膜有 Nafion 膜、Flemion 膜、Aciplex 膜等。

离子交换聚合物膜的孔径影响离子传输效率, 大的孔径能促进离子移动和便于金属电极沉积, 有利于提高驱动器的性能。因此, 提高吸水性

和增大膜的孔径是离子交换聚合物膜的主要改性方向。例如, Zhao 等^[19] 的研究结果表明, 利用静电纺丝法制备的 Nafion 纳米纤维毡比普通 Nafion 膜具有更高的吸水性和质子导电性。He 等^[20] 将铜泡沫放入 Nafion 和 N,N -二甲基甲酰胺溶液中, 然后蒸发溶剂并用硝酸洗去铜泡沫, 制备了多孔的 Nafion 膜 (图 3)。这样制备的具有多孔的 Nafion 膜更有利于离子的穿梭, 能提高离子交换容量 (IEC) 和导电率。他们还用 IL 作为电解质溶剂, 提高了电容量。基于该膜制备的 IPMC 驱动器表现出 17.63 mN 的输出力和超过 18 万次循环的耐久性。此外, Zhang 等^[21] 利用硅晶体为模板的方法, 制备了一种相互连接的大孔隙 Nafion 膜。

尽管 Nafion 膜是已大规模商业化的产品, 但

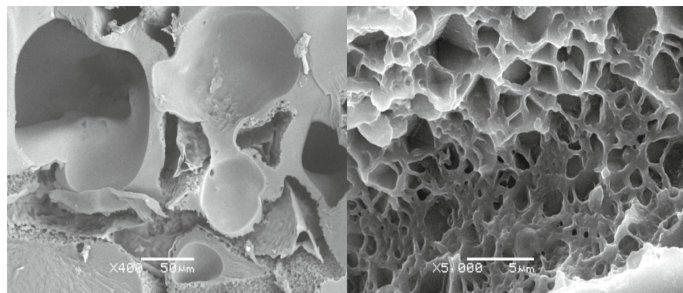


图3 泡沫铜产生的微孔和纳米孔^[20] (2020 IOP Publishing Ltd. Printed in the UK 版权许可)

Figure 3 The micro-pores and nano-pores produced by copper foam. (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright (2020) IOP Publishing Ltd. Printed in the UK)

Nafion 的价格较贵、改性空间有限,限制了其应用。为了取代 Nafion 膜,研究者们尝试了磺化聚醚醚酮 (SPEEK)、磺化聚(苯乙烯-*b*-乙烯-*co*-丁二烯-*b*-苯乙烯)等离子聚合物膜^[7]和聚偏二氟乙烯 (PVDF)^[22]在 IPMC 中的应用。这些离子交换膜和 Nafion 膜相比具有更大的孔径、吸水性和较高的 IEC。由于 IPMC 的弯曲位移和输出力依赖于 IEC,提高 IEC 是提高 IPMC 性能的重要途径。也就是,高的 IEC 意味着离子交换膜中含有更多的离子交换基团,以及更多的可移动阳离子数^[23]。例如,Guo 等^[22]制备了具有增强内通道的亲水 PVDF 薄膜。该薄膜具有分层的内部通道,更有利于离子移动。他们把 IL 与 PVDF 进行复合,制备了 PVDF/IL 复合膜。在 PVDF/IL 膜中,由于 IL 与 PVDF 分子链之间的偶极矩相互作用,形成 IL 诱导形成的 PVDF β 相和 IL 富集的无定形相,其中无定形相成为传输 IL 的通道。此外,他们还引入了亲水性的聚乙烯吡咯烷酮,增强了 IL 和基体的相融性,得益于大的离子传导途径,该驱动器展示出大的输出力和位移,并且稳定性也优于传统的 IPMC 驱动器。Luqman 等^[24]的研究结果表

明,轻度磺化的聚苯乙烯-共苯乙烯磺酸共聚物具有比 Nafion 更高的 IEC 和吸水率。Jeon 等^[25]研究表明,基于 SPEEK 和 PVDF 混合物膜 (SPEEK/PVDF) 的 IPMC 表现出较大的位移和输出力,并且还可以通过调节 SPEEK 和 PVDF 比例调控 IPMC 驱动器的膨胀率。此外,磺化聚砜^[23]也可作为 IPMC 的离子交换膜。

除了上述的离子交换聚合物膜之外,聚合物/导电纳米材料复合膜也用作 IPMC 分离膜。常用的导电纳米填料包括石墨烯和碳纳米管 (CNT)^[26]等。与导电纳米填料复合将会提高离子交换聚合物的力学性能和离子电导率。离子导电率的提高能够加快离子的运动速度^[23],从而提高 IPMC 驱动器的响应速度、位移和输出力。例如, Park 等^[27]利用低压化学气相沉积法制备的三维碳纳米结构/铜纳米线 (3DC Cu-NW) (图 4a) 添加到 IPMC 驱动器中,制成具有 3DC Cu-NW 界面层的 IPMC 驱动器。当 3DC Cu-NW 含量为 0.6 wt% 时,IPMC 驱动器表现良好的驱动性能,其电容值、位移和响应速度分别是未加纳米填料的 IPMC 驱动器的 1.3、5.6 和 3.3 倍。

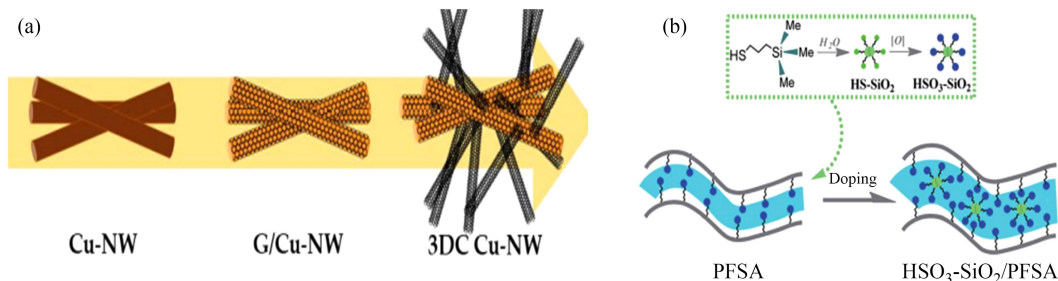


图4 (a) 三维碳纳米结构/铜纳米线 (3DC Cu-NW)^[27] (2020 Multidisciplinary Digital Publishing Institute 版权许可), (b) 磺酸基 SiO₂ 纳米胶体掺杂全氟磺酸薄膜的形成^[26] (2019 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 4 (a) Three-dimensional carbon nanostructure/copper nanowire (3DC Cu-NW) (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2020 Multidisciplinary Digital Publishing Institute); (b) Formation of sulfonic SiO₂ nanocolloid doped perfluorosulfonic acid film (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright 2019 The Royal Society of Chemistry)

Han 等^[26]制备了磺酸型硅纳米胶体、巯基功能化的硅纳米胶体(图 4b),提高了 IPMC 驱动器的 IEC 和驱动性能。Yu 等^[28]利用黑磷(BP)和 Nafion 制备了 BP-Nafion 复合离子交换膜。由于 BP 与锂离子之间具有强的相互作用,能够限制阳离子的反向扩散,从而增强致动器的变形并且没有反向弛豫,提升了驱动器的稳定性。此外,BP 的层状晶体结构能够起到保护层的作用,保护液体不被蒸发,保证了驱动器的耐久性。除了上述填料外,磺化氧化石墨烯^[29]、多壁碳纳米管(MWCNTS)^[30]、氧化锌^[10]等材料也被引入到 Nafion 基体中制备 IPMC 驱动器。

2.1.2 电极材料对 IPMC 驱动性能的影响

IPMC 驱动器的电极一般采用铂(Pt)、金、银、钯等金属材料制成^[10]。虽然金属电极具有良好的导电性,但是金属电极和聚合物膜的粘接性较差,电极容易产生疲劳和开裂,降低驱动器的性能和寿命。提高电极和膜的粘接性,有利于提高 IPMC 驱动器的导电性、响应速率以及减少失水率^[21]。通常,电极与离子交换聚合物膜界面的面积越大,粘接越紧密。

为了解决金属电极耐久性差的问题,研究者们开展了大量的工作。通常采取的方法有采用新电极材料和修饰电极的方法。例如,针对电极疲劳和失水的问题,Guo 等^[16]在普通的 IPMC 驱动器电极表面接枝了一种导电的聚 3,4-乙炔二氧噻吩(PEDOT)膜,用来修复电极的裂纹和防止内部的水泄漏。经测试后发现,引入 PEDOT 后电极电导率提升了 10 倍以上,驱动器的位移和使用寿命也有所增加。Liu 等^[31]采用电化学聚合法制备了聚吡咯修饰银电极的 IPMC 驱动器。徐云霞等^[32]用聚二烯丙基二甲基氯化铵对碳纳米管和石墨烯进行带电修饰,然后用电沉积法将 CNT 和石墨烯沉积在已经镀过铂的 Nafion 膜上,制成驱动器。

除此之外,有的研究者采用非金属电极材料来替代传统金属电极。常用的非金属电极材料有石墨烯和 CNT 等^[33]。

2.1.3 电解液对 IPMC 驱动性能的影响

传统的 IPMC 驱动器是一般采用水作为电解质溶剂。然而,驱动器的性能随着水的蒸发而被减弱,使用寿命和耐久性降低,限制了 IPMC 驱动器的应用。并且,以水为电解质溶液的 IPMC 驱动器存在弛豫效应^[34]。也就是当施加电压时,驱

动器会快速的形变;然而去掉电场后,驱动器缓慢地向反方向偏转甚至超过了初始位置。这种弛豫效应降低了 IPMC 驱动器的稳定性。改善弛豫效应的方法包括保持水含量和相对湿度的稳定性,采用疏水涂层进行封装(例如,聚二甲基硅氧烷(PDMS))或者使用非水系的电解质(IL、甘油、乙二醇)等。在非水系电解质溶液用的溶剂中,IL 由于电化学窗口宽、导电性高和稳定性高等特点,被广泛使用。例如,He 等^[20]将 1-乙基-3-甲基咪唑硫氰酸盐加入到 Nafion 中制成驱动器。当阴、阳离子体积大小差别较大时,易于分离 IL 的阴、阳离子。在含有 IL 的 IPMC 中,由于阴、阳离子在电极区可以堆积形成双电层,能提高电导率、输出力和形变。Kim 等^[12]选用了 3 种 IL 作为电解质溶液(1-乙基-3-甲基咪唑溴盐([EMI][Br]),1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐,他们发现分子量较小的[EMI][Br]表现出了与水相当的迁移速度。Wang 等^[35]开发了一种具有低黏度、小离子尺寸、高离子电导率和优异电化学稳定性的 IL——甲基甲酸铵盐,他们将甲基甲酸铵盐作为 IPMC 内部的电解质溶剂,提高了 IPMC 致动器的性能以及耐久性。虽然 IL 能够提升驱动器的性能,但是在电解质层中,IL 过多会导致离子的聚集,对驱动形变产生负面的影响。

此外,反离子的类型也会影响 IPMC 驱动器的性能。例如,Saccardo 等^[36]利用 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 作为反离子,研究了反离子的种类对驱动器性能的影响。他们发现,离子半径越小,驱动器的输出应力越大,吸水性也越强。

2.1.4 其他改性 IPMC 驱动性能的方法

除了上述 IPMC 的离子交换聚合物膜、电极材料和电解质之外,IPMC 驱动制作方法也影响 IPMC 的驱动性能^[34]。IPMC 驱动器的制备方法包括优化离子交换膜的形状和尺寸、离子交换膜表面的处理方法和电极的沉积方法等。

Mousavi 等^[18]分别采用化学镀和物理溅射的方法制备了 IPMC 驱动器,并把驱动器封装在 PDMS 中,减少驱动器的失水性,提高生物相容性。Chang 等^[37]在平面 Nafion 膜衬底上热压矩形的 Nafion 膜,制备成锯齿状结构的驱动器(图 5)。这种锯齿状结构的驱动器具有更大的输出力和偏转角度。

Yang 等^[38]通过 Nafion 膜的表面进行垂直粗

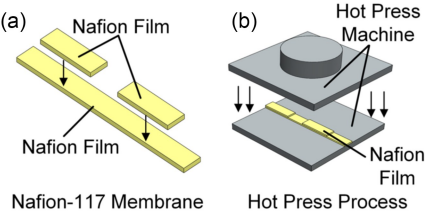


图 5 (a) 用于形成裂缝的特制 Nafion 膜, (b) 形成锯齿状结构的热压工艺^[37] (2019 IOP Publishing Ltd. Printed in the UK 版权许可)

Figure 5 (a) The tailored Nafion membrane for forming crenellation, (b) hot press process to form the crenellated structure (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2019 IOP Publishing Ltd. Printed in the UK)

化、自由粗化、循环粗化处理 (图 6) 的方法,提高了电极和 Nafion 膜的界面面积。他们发现经过垂直粗化处理的 IPMC 驱动器中 Pt 呈鱼鳞状排列,并且紧密均匀。该驱动器的电极厚度约为 13 μm ,最

大输出力为 15.46 mN,位移为 54.89 mm。Wang 等^[39]还通过对 Nafion 膜的表面进行喷砂处理获得了粗糙的表面。Ma 等^[40]为了同时实现大的形变和快速响应,采用异丙醇辅助化学镀法制备了紧凑的 Pt 电极,极大地改善了电极层的厚度和形貌,提高了驱动器的性能。他们所制备的驱动器在 1 V 电压下展示出 35.3 mm 的位移,并且能在超过 100 Hz 的频率下做出响应。Palmre 等^[41]制备了具有纳米刺形态的 Pt (图 7)。模拟与实验结果表明,这种纳米材料的分形数量越多,电极的界面越大,IPMC 驱动器的机电性能也就越好,并且超过 23000 次的循环后还能保持较好的重复性和稳定性。Yin 等^[42]通过熔融沉积成型快速成型技术印刷了 Nafion 前体膜,然后将该前体膜进行水解。经测试发现水解后的 Nafion 膜具有良好的离子交换能力和保水能力。

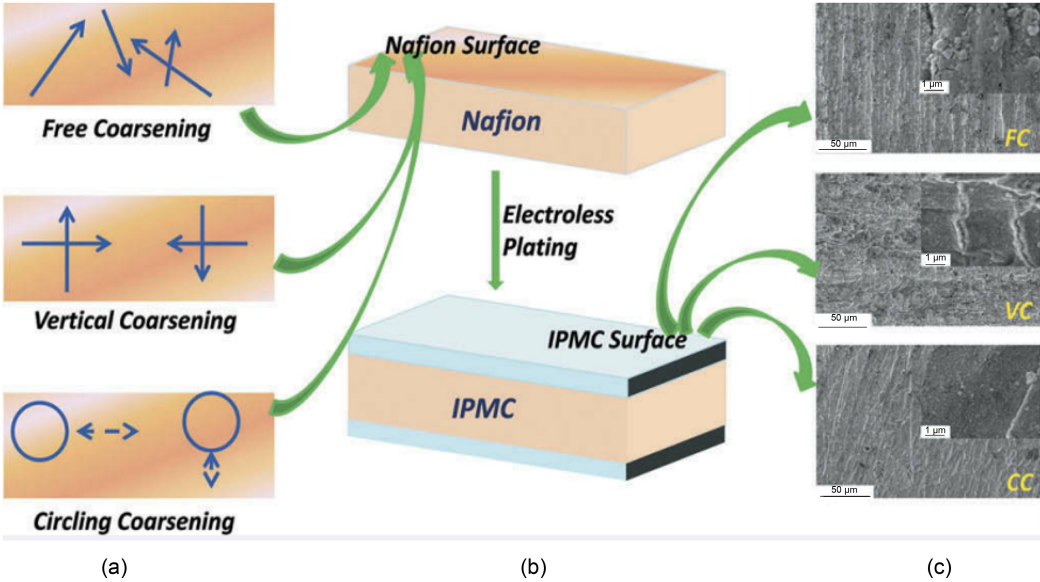


图 6 (a) 不同粗化路线规划示意图, (b) 驱动器制备, (c) IPMCs 表面电极的 SEM^[38] (2020 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group 版权许可)

Figure 6 (a) Schematic diagram of different coarsening route planning; (b) Actuator preparation; (c) SEM image of the surface electrode of IPMCs (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2020 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group)

总之,对于传统的 IPMC 驱动器而言,离子交换聚合物膜性能、电极性能和制备方法对 IPMC 的驱动性能有重要的影响。在离子交换聚合物膜性能方面,膜的吸水性、孔径大小和导电性是影响 IPMC 稳定性、响应速度和驱动应变等性能的重要因素。在电极材料改性方面,增大与离子交换膜的界面面积和结合力,能降低电极的疲劳和失水率,延长使用寿命和提高稳定性;而电极电导率的提

高,能提高响应速率。在制备方法的改进方面,主要是增大离子交换聚合物膜的孔径,通过控制膜的形状和尺寸进而提高性能等。在以后的 IPMC 驱动器的设计中,应该综合考虑以上影响因素,制备出寿命长、性能稳定、响应迅速、输出力高、形变量大的 IPMC 驱动器。上述 IPMC 驱动器的部分性能进行了归纳,如见表 1。

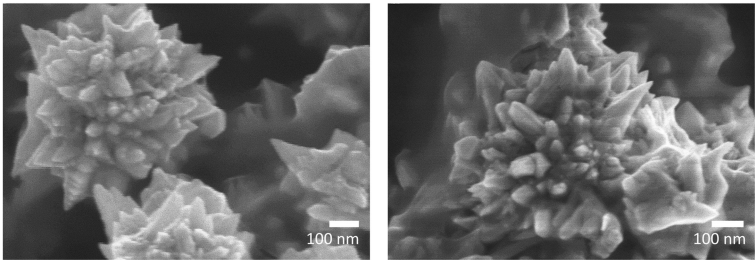


图 7 Pt 纳米刺的 SEM 图^[41] (2014 Springer NPG 版权许可)

Figure 7 SEM images of Pt nanothorn assemblies (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright 2014 Springer NPG)

表 1 各种 IPMC 驱动器的性能

Table 1 Performance of various IPMC actuators

材料	IEC 值 (meq/g)	质子电导率 (S/cm)	吸水率	输出力 (mN)	位移	参考文献
Nafion	0.95	1.11×10^{-1}	16.7% 45 wt%	14.8	23	[24]
Nafion nanofiber	2.04 mmol/g	0.998	52.92	—	—	[19]
Porous Nafion membrane	—	7.2×10^{-4}	—	17.63	0.666%	He <i>et al.</i> [20]
PVDF	—	1.54×10^{-3}	44.2%	48.56	—	Guo <i>et al.</i> [22]
SPSU	2.10 ± 0.17	8.1×10^{-2}	49.5 ± 4.5 wt%	—	—	Tang <i>et al.</i> [23]
SPS	2.23	6.9×10^{-2}	113 wt%	27.048	44 mm	Luqman <i>et al.</i> [24]
SPEEK/PVDF	2.113	9.9×10^{-3}	28.13%	0.6762	—	Jeon <i>et al.</i> [25]
Coarsening Nafion	—	—	—	15.46	54.89 mm	Yang <i>et al.</i> [38]

2.2 导电聚合物驱动器

CP 驱动器具有由导电聚合物层和中间的电解质层构成的三明治结构。一般 CP 驱动器具有较低的驱动电压,然而其电致应变不大、机械性能差、使用寿命短^[43]和输出力较小。在 CP 驱动器中,CP 在电场作用下的结构变化是引起变形的主要驱动力。目前报道的 CP 驱动器的机电耦合机理包括,(1)在电场下导电聚合物会发生氧化还原反应伴随的离子排除和插入引起的电极收缩和膨胀^[44]; (2)分子构象的变化也能诱导体积的变化。例如,Anquetil 等^[45]制备了噻吩基导电聚合物驱动器,并提出了 CP 驱动器的驱动是由电场的刺激

下分子构象的重排引起的,而不是类似吡咯和聚苯胺的简单的离子插入引起的。

CP 可分为复合型 CP、结构(本征)型 CP 和离子型 CP 等^[46]。复合型 CP 是在绝缘性高分子中加入炭黑(CB)、微细金属粉或导电金属氧化物等导电物质而获得导电性能。离子型 CP 是加入高氯酸锂等盐离子或含有离子基团而导电。结构型 CP 又称导电聚合物或导电高分子,是主链结构具有导电功能的聚合物,一般是以电子高度离域的共轭聚合物经过适当的电子受体(或供体)进行掺杂后而制得的。常见的结构型 CP 有聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)、PEDOT 等^[48](图 8)。

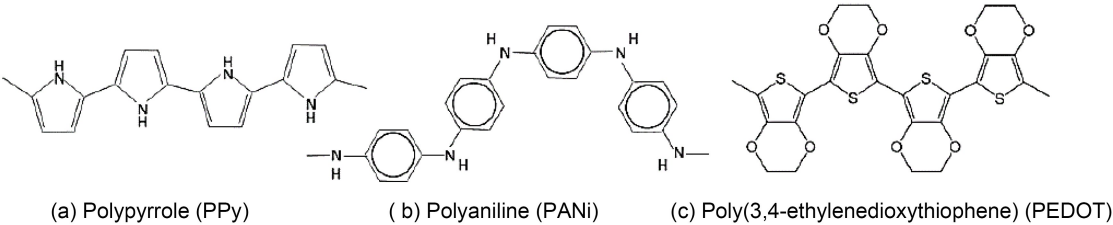


图 8 (a) 聚吡咯, (b) 聚苯胺和 (c) 聚 3,4-乙烯二氧噻吩的化学结构^[48]

Figure 8 Chemical structures of (a) polypyrrole, (b) polyaniline, (c) poly(3,4-ethylene dioxythiophene)^[48]

Baughman 等最早报道了 CP 驱动器^[49]。他们利用 3-甲基噻吩和 3-正辛基噻吩共聚物制成中间层,在其一面溅射金,制成单电极的驱动器。然后浸泡在高氯酸锂/丙烯碳酸电解质中观察到形变。虽然 Baughman 等成功制备出 CP 驱动器,但是其电致变形是在电解质溶液中完成的,这就限制了 CP 的使用环境。于是,在后续的工作中研究人员就开始探索新的电解质材料,使 CP 驱动器能够在空气中使用。例如,Kang 等^[50]在聚氨酯基体中加入了不同含量的过氯酸镁,并采用溶液浇铸法制备了固态聚合物电解质(SPE)。他们先将 PPy 沉积在不锈钢电极上,然后上面浇铸了固态电解质层,制成了能在空气中使用的导电聚合物驱动器(图 9)。因为固态电解质能在空气中使用,所以在后续的工作中研究者们倾向于选择固态电解质来制备 CP 驱动器。

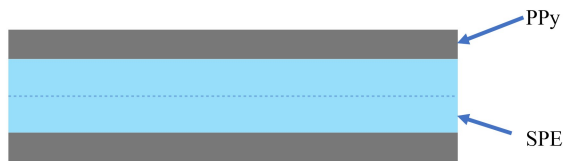
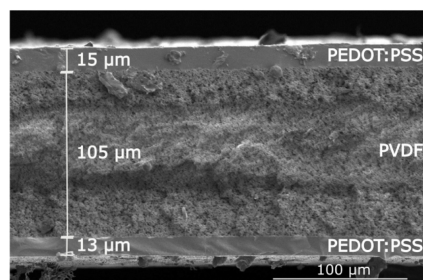


图 9 固体电解质基导电聚合物致动器
Figure 9 Solid electrolyte based conductive polymer actuator

虽然固态电解质聚合物拓宽了 CP 驱动器的使用场景,但是驱动器仍然存在分层、机械性能较差和使用寿命较短等问题。为了解决这些问题同时提高驱动器的性能,研究人员又开展了大量的工作,其主要工作是解决 SPE 层和金属层之间存在内聚力差的问题。目前,研究人员常采用互穿网络结构(IPN)的聚合物制作 SPE 层,然后将导电聚合物插入其中,来增强层间的结合力。例如:Nicolas 等^[51]用聚环氧乙烷(PEO)和丁腈橡胶(NBR)合成 IPN 网络,在 IPN 中加入 IL 乙基-3 甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐制成 SPE,实现了在不降低离子电导率的情况下提高驱动器的机械性能。Vidal 等^[52]设计了一种三组分导电半互穿聚合物网络。Fannir 等^[53]先用 PEO 和 NBR 形成 IPN,通过氧化化学聚合在 PEO-NBR 的 IPN 膜两侧引入 PEDOT 的薄导电层。然后在这些导电层上进行电聚合,使导电聚合物电极互穿,形成三层材料。这种导电聚合物与电极互穿的结构,大大增强电极与电解质膜之间的结合力,提高了驱动器的稳定性,延长了使用寿命。Nan 等^[54]利

用醋酸纤维素和 PVDF 之间较强的结合力,通过简单的溶液浇铸法设计了一种含有 IL 的网络膜。他们使用醋酸纤维素、PVDF 粘合剂、高导电性氮官能化石墨烯纳米片和 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐制备出电解质层。然后用 PEDOT 和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)作为电极制备出驱动器。该驱动器具有良好的弯曲性能,并且没有反向松弛现象。

另外,CP 驱动器还存在性能逐渐变差、蠕变^[43]以及 CP 膜的电阻会产生电压降^[55]等问题。其中驱动器性能变差的主要原因是化学降解、不可逆的氧化还原反应等引起的聚合物疲劳。蠕变是在连续驱动时,初始位置不完全回复的现象。产生 CP 驱动器蠕变的原因有两种:(1) Melling 等^[56]提出的循环诱导溶剂膨胀,和(2) Kaneto 等^[57]提出的不平衡充电。这些问题可以通过提高 CP 电极的导电性来解决。高的导电性能够增强氧化还原过程的可逆性,减少蠕变。在 CP 膜中加入纳米导电材料的方法改善导电性。常用的导电纳米填料有 CNT、CB、金属离子和 IL 等。例如,Simaite 等^[43]采用 PEDOT、PSS、PVDF 和 IL 制成 PEDOT:PSS/PVDF/IL 驱动器(图 10)。然后在 CP 膜的表面喷涂上 CNT。他们发现加入 CNT,可以增加 CP 的法拉第电容以及电导率,从而提高驱动器的位移和每次循环时所做的功;CNT 的加入还能够提高氧化还原过程的可逆性,且能显著减少聚合物的蠕变行为。



Cross-section of PEDOT:PSS/PVDF/PEDOT:PSS

图 10 驱动器横截面的 SEM 图像^[43]

(2017 IOP Publishing Ltd. Printed in the UK)

Figure 10 SEM image of the cross-sections of the actuators. (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2016 IOP Publishing Ltd. Printed in the UK)

Jo 等^[55]将不同含量的 CNF 和 CB 加入到 PPy 中制成 CP 驱动器。碳材料的加入,显著提高了驱动器的电导率,缓解了驱动过程电压降的问题。Alici 等^[58]以 PPy 导电聚合物驱动器为基础,采用过滤真空阴极电弧离子源将金粒子植入到导

电聚合物层中,提高了 CP 电极的导电性。Xiang 等^[59]制备了 PEDOT 和 PSS 中添加三维石墨烯的 PEDOT/PSS 复合材料为电极的驱动器,该驱动器在 3 V 的电压下展示出 8.5 mm 的弯曲位移。

另外,IL 作为 CP 驱动器的电解质溶剂,能提高 CP 驱动性能。例如,Plesse 等^[60]以乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐作为电解质,制备了长寿命的驱动器。Wang 等^[61]利用功能性羧化细菌纤维素 (FCBC) 和 PPy 进行化学聚合,使 PPy 均匀地沉积在 FCBC 的表面上 (图 11)。由于 FCBC 表面含有丰富的羧基官能团,可以增强带正电荷的 PPy 纳米粒子在化学聚合过程中的吸附过程,最终形成高孔隙率的导电结构,这种结构有利于 IL 在其中穿梭。他们利用该材料为电解质材料以及二甲基亚砜处理过的导电聚合物 PEDOT:PSS 为电极,制备了驱动器。该驱动器展现出了高的 IEC 和离子电导率,且在较低电压下显示出

6.9 mm 的位移。为了提高 SEP 中离子的传输速度和离子电导率,Wu 等^[62]通过巧妙的设计,将 IL 限制在柱状的室温液晶中,构成了离子运输的一维通道。然后将该 SEP 夹在导电聚合物 PEDOT:PSS 电极之间制成驱动器。这些通道的建立提高了离子的运输效率,提高了驱动器的响应速度和输出应力形变。Raza 等^[63]利用混合溶剂中丙酮和水的挥发速度不同,在聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯) (PVDF-co-HFP) 中形成了多孔的电解质膜,然后将该膜浸泡在丙烯酸溶液中,以此在膜上接枝羧酸基团,改变膜的亲疏水性,然后将接枝处理后的膜浸泡在 IL 中,制备成多孔的电解质膜,最后在电解质膜的表面上覆上 PEDOT:PSS 电极,制备成驱动器。该膜由于具有多孔结构,有利于离子的穿梭,显著提升了驱动器的性能,并且亲水性的电解质膜和 IL 具有良好的相容性,与电极之间具有强的结合力,保证了驱动器的稳定性。

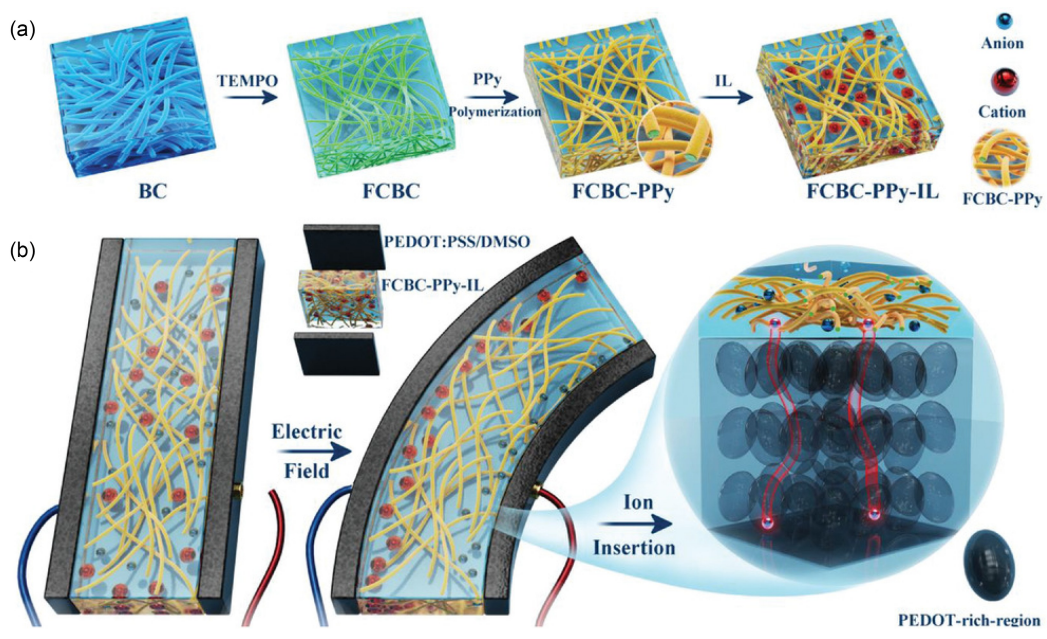


图 11 (a) FCBC-PPy-IL 电解质材料制备流程,(b) 驱动器的驱动机制^[61] (2020 Wiley-VCH GmbH 版权许可)
Figure 11 (a) FCBC-PPy-IL electrolyte material preparation process,(b) the driving mechanism of the actuator
(Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright 2020 Wiley-VCH GmbH)

总之,导电聚合物驱动器的机械性能和使用寿命的提高可以通过加强驱动器电解质层和导电聚合物层的结合力来改善,例如设计 IPN 结构。在减少驱动器蠕变以及提高机械性能方面,大家倾向于在 CP 中加入各种碳纳米材料、金属氧化物纳米粒子等材料,形成复合材料。导电纳米颗粒的加入,可以提高电导率,增强氧化还原可逆性。

在电解质的设计时,IL 的运用能够提高稳定性,大的孔隙便于离子的迁移,利于提高驱动器的性能。在以后的导电聚合物驱动器的设计中,可以综合考虑上述影响因素,制备出长寿命、高输出应力和形变、无蠕变、快速响应的综合性能突出的导电聚合物驱动器。文献报道的 CP 驱动器性能归纳见表 2。

表 2 各种导电聚合物驱动器性能

Table 2 Performance of various conductive polymer actuators

导电聚合物驱动器组成	电导率(S/cm)	位移(mm)	输出力 (mN)	参考文献
PU+PPy	8.31×10^{-6}	15.45	—	Kang <i>et al.</i> ^[50]
PEO+NBR IPN	1.1×10^{-3}	1.4	7.3	Nicolas <i>et al.</i> ^[51]
PEO+PB CIPN	1.6×10^{-3}	1.9	—	Vidal <i>et al.</i> ^[52]
CNF+CB+PPy	2.49×10^{-5}	21.93	—	Jo <i>et al.</i> ^[55]
GO+ PEDOT:PSS	—	8.5	—	Xiang <i>et al.</i> ^[59]
FCBC-PPy-IL	3.52×10^{-3}	6.9	—	Wang <i>et al.</i> ^[61]

2.3 巴基凝胶驱动器

巴基凝胶驱动器是一种低电压驱动的干式驱动器,由中间的电解质层和两边的巴基凝胶层组成^[64]。电解质层是由 IL 和聚合物基体复合组成的聚合物/IL 复合材料,而电极是由碳纳米管、IL 和聚合物组成的巴基凝胶状复合材料。CNT 是由 sp^2 杂化碳原子排列成的石墨片层卷曲而成的,是具有纳米级的一维管状结构的纳米碳材料^[65]。CNT 具有良好的机械性能、电性能、以及热性能等,在高强度复合材料、微机械、信息存储、纳米电子器件等^[66]方面具有广泛的应用。

Fukushima 等^[5]发现咪唑类 IL 能够分散碳纳米管,于是他们将 CNT 和咪唑类 IL 浇筑在 PVDF-*co*-HFP 凝胶中,制备出巴基凝胶驱动器(图 12)。该驱动器能在低压下快速响应,能够在空气中运行,并且使用寿命长,运行情况稳定。巴基凝胶驱动器的机电耦合机理如下:当施加电压时,溶液中的阴阳离子分别向正负电极方向移动,对阴极和阳极中注入电荷的 CNT 进行补偿,在电解质层与电极层的界面形成双电层,引起两边体积的变化,导致产生弯曲^[67]。另外,当施加电压时,电荷注入碳纳米管,由于量子力学的作用,引起共价键键合方向的尺寸变化,实际上是电子注入到空穴中使空穴扩张。驱动器的膨胀是电荷注入和电双层充电共同引起的^[67]。基于这样的驱动机理,巴基凝胶驱动器具有低的驱动电压,但输出应力和应变以及响应速率有待进一步提高。为了提升巴基凝胶驱动器的性能,研究者们对电极和电解质层进行了研究。

电极作为驱动器表面的核心部件,它对驱动器的性能影响巨大。巴基凝胶电极由 CNT、IL 和聚合物基体组成。在电极材料的设计中,大的比表面积,便于电荷注入,能提高输出应力和位移;

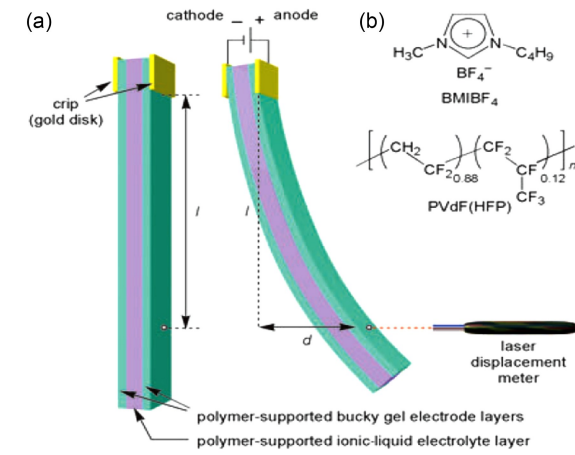


图 12 逐层浇铸制备的布基凝胶双晶片驱动器:
(a) 由聚合物支撑的离子液体电解质层和 Bucky 凝胶电极层组成的致动器条的示意结构,以及悬臂振荡的实验装置,(b) BMIBF₄ 和 PVDF(HFP) 的分子结构^[5]
(2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

Figure 12 Bucky-gel-based bimorph actuator fabricated through layer-by-layer casting. (a) Schematic structure of the actuator strip composed of a polymer-supported ionic-liquid electrolyte layer sandwiched by Bucky-gel electrode layers, and experimental setup for cantilever oscillation. (b) Molecular structures of BMIBF₄ and PVDF(HFP). (Reprinted with permission from Ref. [5]; Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

大的孔隙,便于离子的迁移,能提高双电层容量,增大输出位移和力;高的导电性,能够提升响应速率^[68];大的接触面积,能够提高驱动器的稳定性^[69]。另外,电极材料好的分散性也能提升驱动器的性能。例如,加入纳米材料增强 CNT 的分散性和提高电极导电性,以及制备新的电极材料等。电解质层由电解质液体和电解质聚合物组成。由于 PVDF-*co*-HFP 具有极性,与电解液具有亲和

力且性能稳定,所以被广泛使用。

有研究者将纳米填料加入到电极中,来提高电极的导电性,例如:Sugino 等^[70]将导电纳米颗粒 PANI,PPy 等加入到 MWCNTS 和 IL 组成的电极层中制备驱动器。Sugino 等^[71]采用 PANI 和 CB 作为导电添加剂,添加到多孔电极中,对电极材料进行改性。由于 PANI 和 CNT 具有良好的相容性,加入 PANI 后的电极具有均匀、更精细和复杂的 CNT 网络,有效地提高了电容量和电导率。相反,CB 在 CNT 网络中会团聚,所以 CB 的加入导致电导率下降,但是却能提高响应速度。

除了添加导电填料,还有研究者将碳纳米管与其他材料进行复合,制备新的电极材料。例如,Takeuchi 等^[68]制备了活性碳纳米纤维电极的驱动器。和传统的碳纳米管电极驱动器对比,发现其频率响应比传统驱动器低一个数量级,主要原因是活性炭纳米纤维的导电性低于碳纳米管。所以,他们认为驱动器的响应速度依赖于电极材料的导电性。理论预测的石墨烯基面方向的量子力学应变可达到 0.2%,电荷注入后电双层应变可达到 1%,远远高于碳纳米管。Monobe 等^[72]将石墨烯作为导电添加剂,制备了驱动器。Lu 等^[69]制备了一种还原氧化石墨烯(RGO)/CNT 全碳电极的驱动器。MWCNTS 的引入防止 RGO 在获得高导电性能的同时被压裂,并且 RGO/MWCNT 复合材料的多孔结构有效地改善了化学充放电过程,提高了频率响应范围和位移。另外 RGO 的片

层结构使复合材料的接触面积增加(图 13),大大提升了电极材料的稳定性和使用寿命。

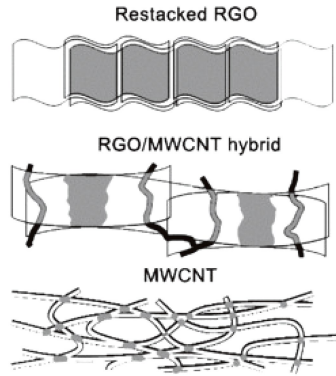


图 13 不同的电极材料结构^[69](2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

Figure 13 Different electrode material structures. (Reprinted with permission from Ref. [69]; Copyright 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

对比频率/位移图和频率/电荷图(图 14)可知,RGO/MWCNT 和 MWCNT 在低频率下电荷量较高,但是位移却不高。这说明,位移并不完全是由电化学充电量决定的。换句话说,位移还取决于材料的结构。

从理论上来说,排列良好的各向异性 RGO 电极在二维平面方向上的量子力学延伸率比 MWCNT 更大,它比 RGO/MWCNT 混合型和 MWCNT 型驱动器的作动位移更大,这既归因于简单的体积膨胀,也归因于电荷注入诱导的量子力学伸

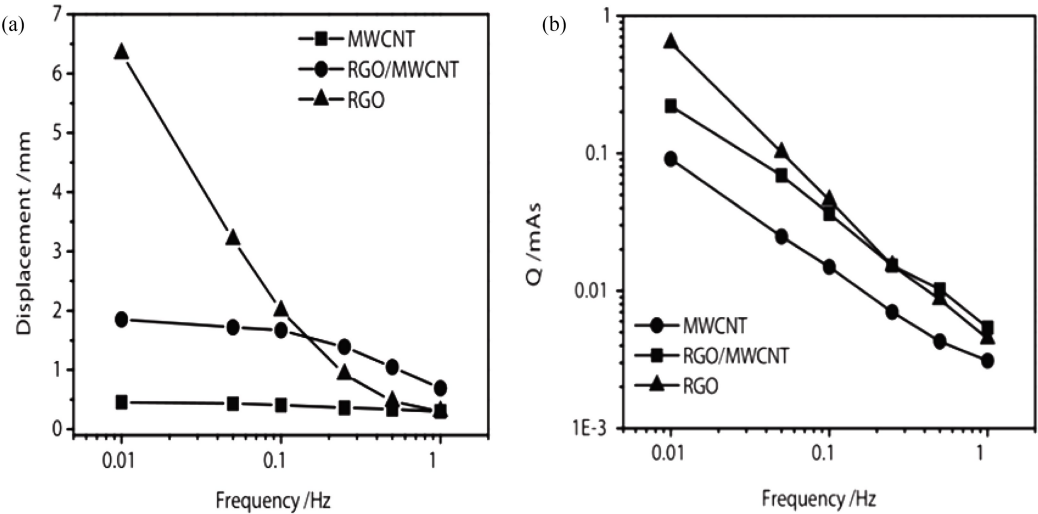


图 14 (a) 频率相关位移和(b) 频率相关电荷^[69](2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

Figure 14 Frequency dependent (a) displacement, and (b) charge (Reprinted with permission from Ref. [69];

长。但是,在高频率下,RGO 电极的位移下降明显(图 15),因为 RGO 的导电性低于 RGO/MWCNT 和 MWCNT。这也进一步证实了 Takeuchi 等^[68]的观点,即频率响应对导电性的依赖很大。

Li 等^[73]通过漂浮催化剂化学气相沉积合成了独特生长的单壁碳纳米管(SWNT)薄膜,并将

所制备的 SWNT 薄膜通过热压的方法与壳聚糖/IL 电解质层进行复合,制成了驱动器(图 16)。这种膜具有高的电导率和良好的机械性能,并且还允许更快的电荷注入和离子迁移,这使得该驱动器具有超高速的响应(19 ms)。

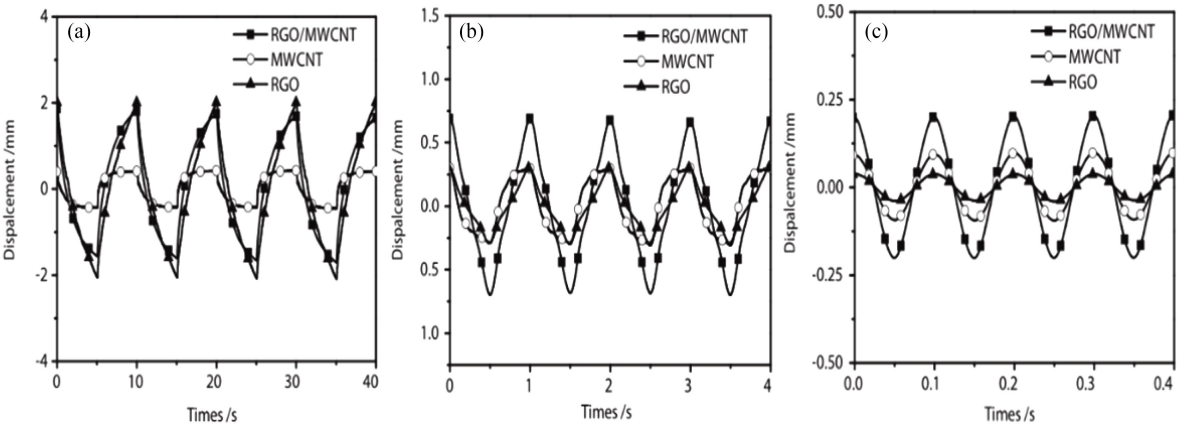


图 15 在 (a) 0.1 Hz、(b) 1 Hz 和 (c) 10 Hz 的 2 V 方波电压刺激下驱动的致动器的弯曲驱动位移曲线^[69]
(2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

Figure 15 Bending actuation displacements curves for actuators actuated under a 2 V square wave voltage stimulation of (a) 0.1 Hz, (b) 1 Hz, and (c) 10 Hz^[74]. (Reprinted with permission from Ref. [69]; Copyright 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

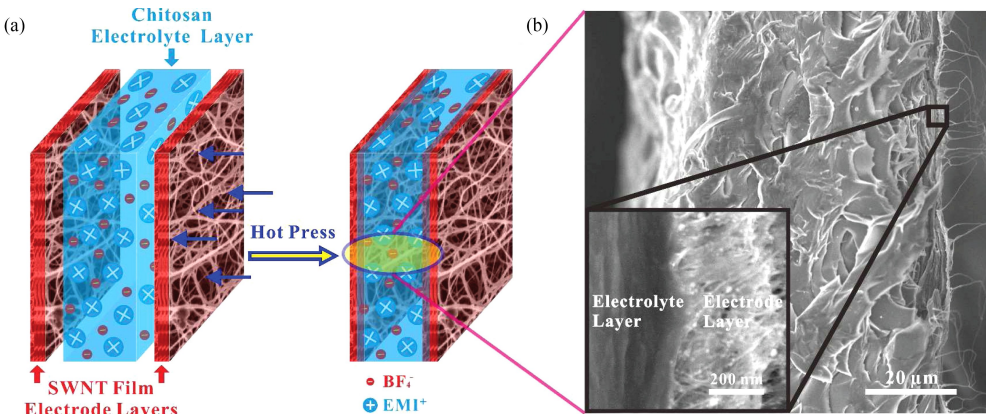


图 16 单壁碳纳米管致动器的组装和结构表征:(a) 致动器组装和双晶片配置示意图,(b) 双晶片结构致动器的典型 SEM 横截面图像(插图:边界选定区域的放大图像)^[73](2011 American Chemical Society 版权许可)

Figure 16 Assembly and structural characterization of the SWNTs-based actuators. (a) Schematic diagram of the assembly and bimorph configuration of an actuator; (b) Typical SEM cross-sectional image of a bimorph configured actuator. Inset: the enlarged image of a selected zone of the boundary. (Reprinted with permission from Ref. [73]; Copyright 2011 American Chemical Society.)

Terasawa 等^[74]制备了活化多壁碳纳米管,并在此基础上制备了驱动器。他们还将具有较大比电容和良好导电性的氧化钌(RuO_2)和 MWCNT 制成复合材料,加上 IL 以聚合物为基体制成 $\text{RuO}_2/\text{MWCNT}/\text{IL}$ 凝胶电极。Terasawa 等^[75]用

纤维素纳米纤维、SWCNTs 和 IL 制备出了新型的 CNFs/SWCNTs/ILs 电极。其中 CNFs 和 SWCNTs 形成高度缠结的网状结构。

巴基凝胶驱动器的性能改性主要集中在电极材料的设计和改性。研究者们将碳纳米管与其他

材料进行复合的方法制备高比表面积、高导电性、以及稳定的电极材料,或者在电极中加入其他纳米材料的方法来提高碳纳米管的分散性和电极的

导电性。
不同巴基凝胶驱动器的性能总结在表 3 中。

表 3 各种巴基凝胶驱动器的性能
Table 3 Performance of various Bucky-gel actuators

电解质/电极材料	电导率(S/cm)	位移(%)	电容	参考文献
PANI/PPy +CNT	32	2.0	—	Sugino <i>et al.</i> [70]
PANI/CB+CNT	15	2.1	0.196 F/cm ³	Sugino <i>et al.</i> [71]
Graphene +CNT	—	1.09	20.41 F/cm ³	Monobe <i>et al.</i> [72]
MWCNT-COOH+ RuO ₂	39	0.8	—	Terasawa <i>et al.</i> [74]
CNFs +SWCNTs	5	0.17~0.8	30 F/g	Terasawa <i>et al.</i> [75]

2.4 离子凝胶

巴基凝胶驱动器的进一步发展,促进了 IG 驱动器的发展。IG 驱动器的组成类似于巴基凝胶驱动器,一般由 IL、聚合物和电极材料组成。IG 驱动器具有电子双层电容器 (electric double-layer capacitor) 结构,其驱动是靠双电子层的充放电的物理过程来实现的,期间不伴随化学反应[76]。IG 驱动器和巴基凝胶驱动器的区别在于 IG 的电极不限于含有碳纳米管的巴基凝胶,也可以是非电镀层的贵金属和导电聚合物材料。为了实现大变形和快速变形,IG 的电极材料一般具有高电子导电率和高表面积。与其他 IEAP 驱动器相比,IG 驱动器具有较快的变形、较大的电致应变和长期使用的稳定性。

聚合物电解质材料的离子迁移率和离子含量是提高 IG 驱动器性能的关键因素。在聚合物电解质材料方面,具有相分离结构的嵌段共聚物能为离子的运输提供通道,有利于提高离子的迁移,以及提高驱动器的响应速度和位移[77]。Jangu 等[78]制备了一种含有离子的三嵌段共聚物 (A-BC-A)。这种三嵌段共聚物形成了有利于离子迁移的微相分离结构,表现出高的离子电导率。Liu 等[79]利用二氧化钛纳米粒子引发紫外聚合制备了离子凝胶,该离子凝胶具有较高的力学性能和便于离子扩散和迁移的通道。该驱动器在 3.5 V 的电压下表现出最大 5.9 mm 的弯曲位移。Imaizumi 等[80]用聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SMS)和 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰胺酸盐 ([C₂MIM][NTF₂]) 制备了具有相分离结构的 IG。SMS 嵌段共聚物的苯乙烯与 PMMA 链段发生了相分离,形成苯乙烯链段富集

的分散相和 PMMA 链段富集连续相,其中苯乙烯相起到物理交联点的作用。[C₂MIM][NTF₂] 与 PMMA 的相容性较好,所以分布在连续的 PMMA 相中,这种连续相构成了 IL 的通道,有利于 IL 的运输。Kim[81]用 PSS 和 聚甲基丁烯 (PMB) 合成了一种线性二嵌段和三嵌段共聚物。利用嵌段共聚物的相分离结构,构筑了有利于离子迁移的通道。PSS 相中的 HSO₃⁻ 能够降低离子间的相互作用,减少离子团聚,利于离子分离和运动(图 17)。Kim 等[82]制备了 PSS-*b*-PMB 嵌段共聚物,其中的 HSO₃⁻ 的增加促进了 IL 的离解,有利于离子在聚合物层中传输,提高了驱动器性能。

另外,不同种类的 IL 加入到聚合物基体中,会影响基体聚合物的微相结构,从而影响驱动器的性能。例如, Kim 等[77]发现,在单一磺化的嵌段共聚物中加入 IL,能够使嵌段共聚物产生具有三维对称性的有序形貌。并且,他们还探究了不同形貌对驱动器性能的影响,并指出无序球状的形貌更有利于离子的传导。

在双离子运动的机制中,累积的电荷和由此产生的体积变化会在阳离子和阴离子运动中抵消[83]。驱动器的反应慢也是在电极表面附近的阳离子和阴离子损耗所致。此外,阳离子和阴离子的不对称扩散会阻碍驱动器的持续驱动,因为它会导致不受控制的松弛行为[84]。为了提升驱动器的响应速度,以及消除松弛,单离子驱动的驱动器成为不错的选择。Kim 等[84]为了提升响应速率,消除松弛,用磺 PSS、PMB、咪唑合成了咪唑掺杂的 PSS-*b*-PMB 嵌段共聚物,构筑了利于离子迁移的离子通道。通过 HSO₃⁻ 拴住咪唑离子的方法,提高了两性离子的分离,实现了单离子运动。经过测试,

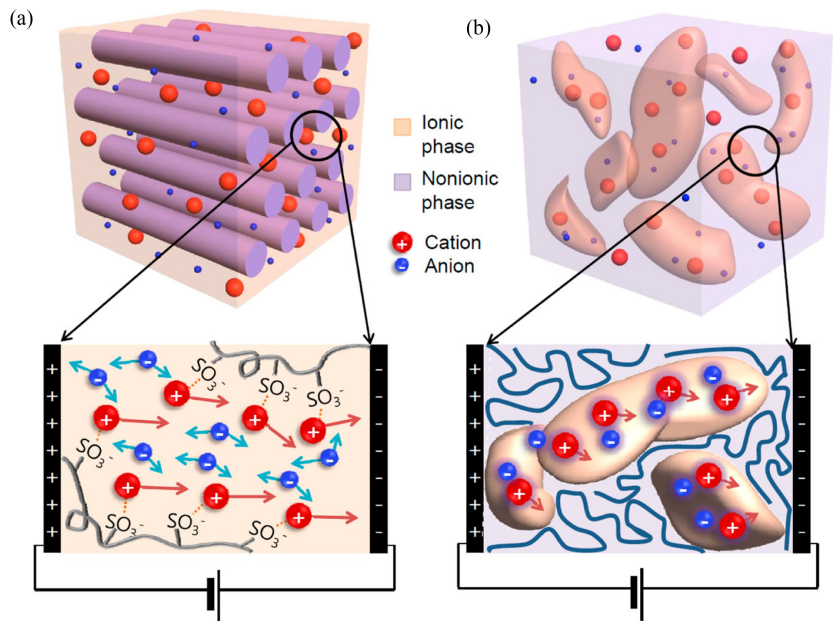


图 17 与[HMIIm][TFSI]集成的 PSS-PMB-PSS (a) 和 PVdF (HFP) (b) 的不同离子迁移行为的示意图^[81]
(2014 American Chemical Society 版权许可)

Figure 17 Schematic illustrations of the different ion migration behavior for PSS-PMB-PSS (a) and PVdF (HFP) (b) integrated with [HMIIm][TFSI]. (Reprinted with permission from Ref. [81]; Copyright 2014 American Chemical Society)

该驱动器具有高的电荷密度和离子电导率,在 1 V 电压驱动下,50 ms 就显示出毫米尺度的位移并且没有出现松弛。

IL 也会对驱动器的性能产生影响。Imaizumi 等^[85]提出了计算驱动器位移(d)的计算公式。当双离子驱动时, d 与 IL 性能参数之间关系如下:

$$d = \frac{L^2}{3h} \frac{Q}{V_0} \frac{t_+ v_+ - t_- v_-}{q} \tag{3}$$

其中 L, h 分别为驱动器的长度和厚度; Q 为电双层处累积的离子电荷; V_0 为电极的初始体积; t_+, t_- 分别为阳离子迁移数、阴离子迁移数; v_+ 和 v_- 分别表示阳离子和阴离子的体积; q 是基本电荷。第三项 $(t_+ v_+ - t_- v_-)/q$ 表示电双层充电引起的电极体积差异,决定了弯曲方向。也就是说,阴阳离子的性质影响了驱动器的位移。

当只有单离子运动时, d 与 IL 性能参数之间关系如式 (4)和式(5)。

$$d = -\frac{L^2}{3h} \frac{Q}{V_0} \frac{v_-}{q} \tag{4}$$

$$d = \frac{L^2}{3h} \frac{Q}{V_0} \frac{v_+}{q} \tag{5}$$

只有单离子驱动时,驱动器的位移取决于积累的电荷量和反离子的体积。

在 IG 驱动器方面,驱动器的性能依赖于聚合物电解质材料的力学和电性能。目前大家倾向于选择嵌段共聚物作为电解质基体。利用嵌段共聚物的相分离,形成离子富集连续相,能构筑有利于离子迁移的通道。为了进一步提高响应速率和减少松弛现象,避免阳离子和阴离子在运动中抵消,可选择单离子驱动的方式。以后的工作也应倾向于如何构建离子通道的单离子驱动而展开,研究出同时具有高响应速率、高应变、高输出应力的驱动器。不同 IG 驱动器的电解质及驱动性能总结在表 4 中。

表 4 各种离子凝胶驱动器的性能				
Table 4 Performance of various ionic gels actuators				
电解质/ 电极材料	电导率 (S/cm)	位移 (mm)	电容	参考文献
SMS	2.4×10^{-3}	1.6	—	Imaizumi <i>et al.</i> ^[80]
PSS- <i>b</i> -PMB	—	5.2	—	Kim <i>et al.</i> ^[82]
PSS- <i>b</i> -PMB	—	2	—	Kim <i>et al.</i> ^[84]
TiO ₂ -NPs gel	—	5.9	—	Liu <i>et al.</i> ^[79]

2.5 不同类型 IEAP 驱动器性能比较

不同类型 IEAP 驱动器具有类似的三明治结

构,但其具体的驱动机理方面存在差别,各存在优缺点。IMPC 驱动器、CP 驱动器、巴基凝胶驱动器

和 IG 驱动器的优缺点以及其最大电致应变和应力总结在表 5 中。

表 5 不同类型离子电活性聚合物驱动器的优缺点和驱动性能

Table 5 Advantages, disadvantages, and actuation performances of various type of ionic electroactive polymer-based actuators

驱动器	优点	缺点	最大位移 ^a	最大输出力
IPMC 驱动器	驱动电压低、质量轻、灵活性好	松弛、响应速度慢、稳定性差、寿命短	54.89 mm ^[38]	48.56 mN ^[22]
CP 驱动器	驱动电压低、柔韧性好	位移低、力量小、寿命短、蠕变、存在电压降	21.93 mm ^[55]	—
Bucky-gel 驱动器	驱动电压低、寿命长、灵活	位移小、速度慢	2.1 % ^[71]	—
IG 驱动器	驱动电压低、稳定性好、快速大变形	输出力小	5.9 mm ^[79]	—

^a 最大位移与最大输出力的数据仅来自于文中参考文献。

3 离子型电活性聚合物驱动器的应用

随着 IEAP 驱动器性能的提升,其在软体机器人方面的应用的场景也变得广泛起来,尤其是在

软机器人和医疗康复的应用方面。例如唐刚强等^[86]从墨鱼喷射推进机制受到启发,利用 IPMC 驱动器制备了一种仿生墨鱼机器人(图 18a)。该仿生墨鱼机器人在水中能够将水向后喷射,从而

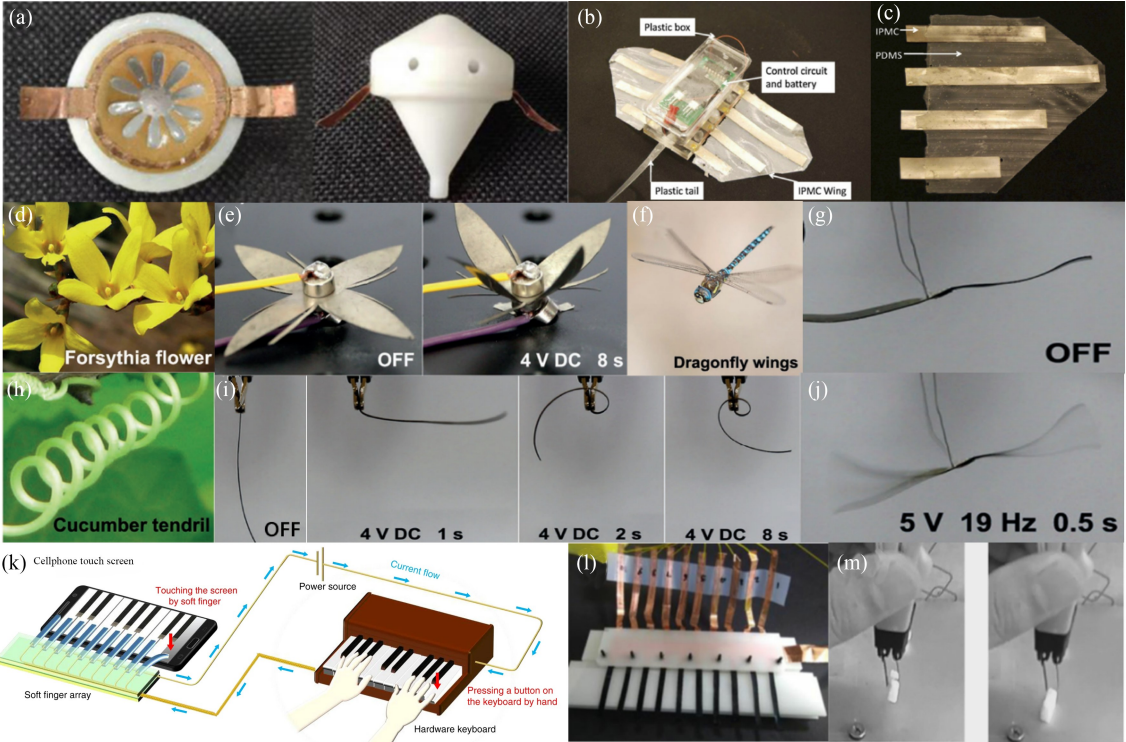


图 18 基于离子电活性聚合物的致动器的应用: (a) 仿生墨鱼机器人^[86] (2020 Journal of Functional Materials and Devices 版权许可), (b, c) 仿生蝠鲼机器人^[87] (2011 Elsevier B 版权许可. V), (d, e) 仿生花朵^[88], (f, g, j) 仿生蜻蜓机器人^[88], (h, i) 仿生藤蔓^[88] (2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可), (k, l) 人造手指 (2020 Nature Publishing Group 版权许可)^[90], (m) 人造抓手^[89]

Figure 18 Application of ionic electroactive polymer-based actuators. (a) Bionic cuttlefish robot (Reprinted with permission from Ref. [86]; Copyright 2020 Journal of Functional Materials and Devices); (b, c) Bionic Manta ray robot (Reprinted with permission from Ref. [87]; Copyright 2011 Elsevier B. V); (d, e) the bionic flowers; (f, g, j) Bionic dragonfly Robot, (h, i) The bionic vines (Reprinted with permission from Ref. [88]; Copyright 2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim); (k, l) Artificial finger (Reprinted with permission from Ref. [90]; Copyright 2020 Nature Publishing Group); (m) Artificial gripper^[89]

推动整个仿生墨鱼机器人向前方移动。Chen 等^[87]受到蝠鲼在水中游动的启发,利用 IPMC 驱动器制备了仿生蝠鲼机器人(图 18b)。他们将 IPMC 驱动器制成条形状,然后将这些 IPMC 驱动器和 PDMS 薄膜无缝结合,制备出类似于鱼鳍的 IPMC/PDMS 薄膜驱动器(图 18c)。用该驱动器制造的仿生蝠鲼机器人能够进行一些三维运动。另外,还有人造花朵(图 18d 和 18e),人造藤蔓(图 18h 和 18i),蜻蜓机器人(图 18f、18g 和 18j)^[88]等。除此之外,IEAP 驱动器还可以用于抓手(图 18m)^[89]。这种抓手在通电时能够实现弯曲,断电时实现舒展,从而能够抓起和放下物品。IEAP 驱动器除了模拟人手的基本抓取功能,还能执行弹奏钢琴(图 18k 和 18l)^[90]等功能。这些基于 IEAP 驱动器的柔性机器人具有质量轻、灵活性强、驱动电压低等特点,可以代替一部分传统的机械式的机器人,能够运用在医疗康复、可穿戴设备,人工肌肉方面具有广泛的应用前景。

4 结论与展望

本论文总结了 IPMC 驱动器、CP 驱动器、巴基凝胶和 IG 驱动器的构成、机理、相关材料与驱动器性能之间的关系,以及其应用。一般 IEAP 驱动器在电场作用下发生弯曲变形的主要驱动力来自于电场作用引起的离子迁移不对称电荷富集或氧化还原化学反应导致的电极材料的膨胀或收缩。IEAP 驱动器一般具有中间电解质层与两侧电极层组成的三明治结构,其驱动性能除了依赖于离子迁移率、离子浓度以及电极材料的电荷吸附或反应能力之外,还依赖于电解质和电极材料的界面性能和力学性能等。

与电子型 EAP 驱动器相比,IEAP 驱动器具有较低的驱动电压,在可穿戴设备和医疗器械等领域中具有独特的优势。然而,其仍然存在一些不足,如电极与电解质界面不牢固、电极老化、循环稳定性差、电场响应速度较慢、电致应变和应力小、宽温度范围实用性等。为了克服这些不足,除了进一步弄清楚 IEAP 驱动器的微观机电耦合机制之外,需要进一步的研究新型电极材料、聚合物电解质材料和界面黏合剂材料的设计和制备等,包括设计和制备高导电率、高比表面积和良好力学性能的新型电极材料,高离子浓度、高离子迁移速度和良好力学性能的新型离子聚合物凝胶材料,以及高导电性界面黏合剂材料等等。另一方

面,需要发展 IEAP 驱动器的设计和制备工艺技术,提高 IEAP 驱动器的驱动自由度、实际适用性和应用。

参考文献:

- [1] Kim, J.; Kim, J. W.; Kim, H. C.; Zhai, L. D.; Ko, H. U.; Muthoka, R. M. Review of soft actuator materials. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, **2019**, 20(12), 2221-2241.
- [2] Shahinpoor, M.; Kim, K. J. Ionic polymer-metal composites: IV. Industrial and medical applications. *Smart Mater. Struct.*, **2005**, 14(1), 197-214.
- [3] Correia, D. M.; Fernandes, L. C.; Martins, P. M.; García-Astrain, C.; Costa, C. M.; Reguera, J.; Lanceros-Méndez, S. Ionic liquid-polymer composites: a new platform for multifunctional applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(24), 1909736.
- [4] Kong, L. R.; Chen, W. Carbon nanotube and graphene-based bioinspired electrochemical actuators. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(7), 1025-1043.
- [5] Fukushima, T.; Asaka, K.; Kosaka, A.; Aida, T. Fully plastic actuator through layer-by-layer casting with ionic-liquid-based bucky gel. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **2005**, 44(16), 2410-2413.
- [6] Sugino, T.; Kiyohara, K.; Takeuchi, I.; Ken, M. K.; Asaka, K. Actuator properties of the complexes composed by carbon nanotube and ionic liquid: the effects of additives. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2009**, 141(1), 179-186.
- [7] 贺剑, 陈建升. 离子聚合物-金属复合物材料的研究进展. *材料保护*, **2016**, 49(S1), 137-142.
- [8] Bhandari, B.; Lee, G. Y.; Ahn, S. H. A review on IPMC material as actuators and sensors; fabrications, characteristics and applications. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, **2012**, 13(1), 141-163.
- [9] Sideris, E. A.; de Lange, H. C. Pumps operated by solid-state electromechanical smart material actuators—a review. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2020**, 307, 111915.
- [10] Mousavi, M. S. S.; Manteghi, F.; Kolahdoudz, M. Enhanced actuation application of nafion-ZnO nanoparticles doped sheet as ionic polymer metal composite (IPMC); dopant piezoelectric effect. *Bull. Mater. Sci.*, **2020**, 43(1), 94.
- [11] Yang, L.; Zhang, D. S.; Zhang, X. N.; Tian, A. F.; He, M. M. Property of ionic polymer met-

- al composite with different thicknesses based on solution casting technique. *Int. J. Mod. Phys. B*, **2020**, 34(28), 2050263.
- [12] Kim, M. J.; Park, S. W.; Won, J.; Nah, C. Proceedings of the SPIE Conference on Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD), **2017**, UNSP 1016335.
- [13] 尹国校, 岳英豪, 于敏, 何青松, 李宏凯, 陈萌. 基于 IPMC 材料的柔性抓捕机构设计. *载人航天*, **2019**, 25(2), 213-217.
- [14] Ru, J.; Zhu, Z. C.; Wang, Y. J.; Chen, H. L.; Bian, C. S.; Luo, B.; Li, D. C. A moisture and electric coupling stimulated ionic polymer-metal composite actuator with controllable deformation behavior. *Smart Mater. Struct.*, **2018**, 27(2), 02LT01.
- [15] Zhu, Z. C.; Bian, C. S.; Ru, J.; Bai, W. F.; Chen, H. L. Rapid deformation of IPMC under a high electrical pulse stimulus inspired by action potential. *Smart Mater. Struct.*, **2019**, 28(1), 01LT01.
- [16] Guo, D. J.; Wang, L.; Wang, X. J.; Xiao, Y. N.; Wang, C. D.; Chen, L. M.; Ding, Y. H. PEDOT coating enhanced electromechanical performances and prolonged stable working time of IPMC actuator. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2020**, 305, 127488.
- [17] White, B. T.; Long, T. E. Advances in polymeric materials for electromechanical devices. *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, 40(1), e1800521.
- [18] Mousavi, M. S. S.; Alaei, A.; Hasani, M.; Kollahdouz, M.; Manteghi, F.; Ataei, F. Fabrication of ionic polymer metal composite for bio-actuation application; sputtering and electroless plating methods. *Mater. Res. Express*, **2018**, 6(3), 035312.
- [19] Zhao, Y.; Sheng, J. Z.; Xu, D.; Gao, M. Z.; Meng, Q. L.; Wu, D. Z.; Wang, L. Y.; Lv, W. L.; Chen, Q. N.; Xiao, J. J.; Sun, D. H. Improve the performance of mechanoelectrical transduction of ionic polymer-metal composites based on ordered nafion nanofibres by electrospinning. *Polymers*, **2018**, 10(7), 803.
- [20] He, Q. S.; Liu, Z. G.; Yin, G. X.; Yue, Y. H.; Yu, M.; Li, H. K.; Ji, K. J.; Xu, X. R.; Dai, Z. D.; Chen, M. The highly stable air-operating ionic polymer metal composite actuator with consecutive channels and its potential application in soft gripper. *Smart Mater. Struct.*, **2020**, 29(4), 045013.
- [21] Zhang, X. J.; Wang, M.; Li, M. H.; Zhang, M. L.; Zhang, C. W. Fabrication of macroporous nafion membrane from silica crystal for ionic polymer-metal composite actuator. *Processes*, **2020**, 8(11), 1389.
- [22] Guo, D. J.; Han, Y. B.; Huang, J. J.; Meng, E. C.; Ma, L.; Zhang, H.; Ding, Y. H. Hydrophilic poly(vinylidene fluoride) film with enhanced inner channels for both water- and ionic liquid-driven ion-exchange polymer metal composite actuators. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(2), 2386-2397.
- [23] Tang, Y. J.; Xue, Z. G.; Zhou, X. P.; Xie, X. L.; Tang, C. Y. Novel sulfonated polysulfone ion exchange membranes for ionic polymer-metal composite actuators. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2014**, 202, 1164-1174.
- [24] Luqman, M.; Lee, J. W.; Moon, K. K.; Yoo, Y. T. Sulfonated polystyrene-based ionic polymer-metal composite (IPMC) actuator. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2011**, 17(1), 49-55.
- [25] Jeon, J. H.; Kang, S. P.; Lee, S.; Oh, I. K. Novel biomimetic actuator based on SPEEK and PVDF. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2009**, 143(1), 357-364.
- [26] Han, Y. B.; Wang, F.; Li, H. K.; Meng, E. C.; Fang, S. M.; Zhao, A. S.; Guo, D. J. Sulfonic SiO₂ nanocolloid doped perfluorosulfonic acid films with enhanced water uptake and inner channel for IPMC actuators. *RSC Adv.*, **2019**, 9(72), 42450-42458.
- [27] Park, S.; Park, M.; Kim, S.; Jeon, M. Synthesis of three-dimensional carbon nanostructure/copper nanowire for additive interface layer of ionic polymer metal composite. *Nanomaterials (Basel)*, **2020**, 10(3), 423.
- [28] Yu, Z. Q.; Liu, S. Z.; Liang, Q.; Tang, X. M.; Lian, H. Q.; Li, C.; Wang, X. R.; Zhou, Z. Y.; Gao, Y. Q.; Zu, L.; Wang, Y. Y.; Liu, Y.; Liang, Y. R.; Jin, Y. S.; Wang, X. D.; Cui, X. G. Electromechanical properties of Nafion/carbon nanotube composites enhanced by black phosphorus. *Compos. Interfaces*, **2021**, 28(7), 671-681.
- [29] Naji, L. L.; Safari, M.; Moaven, S. Fabrication of SGO/Nafion-based IPMC soft actuators with sea anemone-like Pt electrodes and enhanced actuation

- performance. *Carbon*, **2016**, 100, 243-257.
- [30] Hao, L. N.; Chen, Y.; Zhao, Y. S. Research on enhanced performance of ionic polymer metal composite by multiwalled carbon nanotubes. *Mater. Res. Innov.*, **2015**, 19(sup1), S1-477.
- [31] Liu, J. Q.; Li, Y. F.; Liang, B.; Du, Y.; Sun, Z. T.; Zhang, P., Iop. Proceedings of the 2nd International Conference on Frontiers of Materials Synthesis and Processing (FMSP). BRISTOL Iop Publishing Ltd., **2019**.
- [32] 徐云霞, 丁燕, 邓凯, 何青松, 于敏, 郭东杰, 戴振东. 碳纳米管、石墨烯电极修饰的 IPMC 致动器的制备及性能. *材料科学与工程学报*, **2013**, 31(3), 331-335.
- [33] Wu, G.; Hu, Y.; Liu, Y.; Zhao, J. J.; Chen, X. L.; Whoehling, V.; Plesse, C.; Nguyen, G. T. M.; Vidal, F.; Chen, W. Graphitic carbon nitride nanosheet electrode-based high-performance ionic actuator. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 7258.
- [34] Hao, M. Y.; Wang, Y. J.; Zhu, Z. C.; He, Q. S.; Zhu, D. L.; Luo, M. Z. A compact review of IPMC as soft actuator and sensor; current trends, challenges, and potential solutions from our recent work. *Front. Robot. AI*, **2019**, 6, 129.
- [35] Wang, H. S.; Cho, J.; Park, H. W.; Jho, J. Y.; Park, J. H. Ionic polymer-metal composite actuators driven by methylammonium formate for high-voltage and long-term operation. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2021**, 96, 194-201.
- [36] Saccardo, M. C.; Zuquello, A. G.; Tozzi, K. A.; Gonçalves, R.; Hirano, L. A.; Scuracchio, C. H. Counter-ion and humidity effects on electro-mechanical properties of Nafion[®]/Pt composites. *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, 244, 122674.
- [37] Chang, X. L.; Chee, P. S.; Lim, E. H.; Tan, R. C. C. A novel crenellated ionic polymer-metal composite (IPMC) actuator with enhanced electro-mechanical performances. *Smart Mater. Struct.*, **2019**, 28(11), 115011.
- [38] Yang, L.; Zhang, D. S.; Zhang, X. N.; Tian, A. F.; Ding, Y. F. Surface roughening of Nafion membranes using different route planning for IPMCs. *Int. J. Smart Nano Mater.*, **2020**, 11(2), 117-128.
- [39] Wang, Y. J.; Liu, J. Y.; Zhu, Y. T.; Zhu, D. L.; Chen, H. L. Formation and characterization of dendritic interfacial electrodes inside an ionomer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(36), 30258-30262.
- [40] Ma, S. Q.; Zhang, Y. P.; Liang, Y. H.; Ren, L.; Tian, W. J.; Ren, L. Q. High-performance ionic-polymer-metal composite: toward large-deformation fast-response artificial muscles. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(7), 1908508.
- [41] Palmre, V.; Pugal, D.; Kim, K. J.; Leang, K. K.; Asaka, K.; Aabloo, A. Nanothorn electrodes for ionic polymer-metal composite artificial muscles. *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 6176.
- [42] Yin, G. X.; He, Q. S.; Zhou, X. M.; Wu, Y. W.; Li, H. K.; Yu, M. Printing ionic polymer metal composite actuators by fused deposition modeling technology. *Int. J. Smart Nano Mater.*, **2021**, 12(2), 218-231.
- [43] Simaite, A.; Delagarde, A.; Tondou, B.; Souères, P.; Flahaut, E.; Bergaud, C. Spray-coated carbon nanotube carpets for creeping reduction of conducting polymer based artificial muscles. *Nanotechnology*, **2017**, 28(2), 025502.
- [44] Weis, D. G.; Kiefer, R.; Zondaka, Z.; Tamm, T.; Urban, G. Polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on silicon cantilever; role of formation potential in bending displacement. *Synth. Met.*, **2021**, 271, 116653.
- [45] Anquetil, P. A.; Yu, H. H.; Madden, J. D.; Madden, P. G.; Swager, T. M.; Hunter, I. W. Proceedings of the Smart Structures and Materials 2002 Conference, **2002**, 424-434.
- [46] 沈兰波. 导电聚合物合成新策略探索. 济南: 山东大学, **2020**.
- [47] Gupta, B.; Zhang, L.; Melvin, A. A.; Goudeau, B.; Bouffier, L.; Kuhn, A. Designing tubular conducting polymer actuators for wireless electropumping. *Chem. Sci.*, **2020**, 12(6), 2071-2077.
- [48] Kaneto, K. Proceedings of the India-Japan Expert Group Meeting on Biomolecular Electronics and Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJEGMBE). BRISTOL Iop Publishing Ltd., **2016**.
- [49] Baughman, R. H. Conducting polymer artificial muscles. *Synth. Met.*, **1996**, 78(3), 339-353.
- [50] Kang, H. R.; Jo, N. J. Solid-state conducting polymer actuator based on electrochemically-deposited polypyrrole and solid polymer electrolyte. *High Perform. Polym.*, **2006**, 18(5), 665-678.
- [51] Nicolas, F.; Cedric, P.; Claude, C.; Dominique, T.; Patrick, P.; Frederic, V. Proceedings of the

- Conference on Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) **2011**, 79760K.
- [52] Vidal, F.; Plesse, C.; Palaprat, G.; Jüger, J.; Citerin, J.; Kheddar, A.; Chevrot, C.; Teyssie, D. Proceedings of the 3rd International Conference on Smart Materials, Structures and Systems, **2009**, 8-+.
- [53] Fannir, A.; Plesse, C.; Nguyen, G. T. M.; Vidal, F. Electro-interpenetration as tool for high strain trilayer conducting polymer actuator. *Smart Mater. Struct.*, **2021**, 30(2), 025041.
- [54] Nan, M. H.; Bang, D.; Zheng, S. R.; Go, G.; Darmawan, B. A.; Kim, S.; Li, H.; Kim, C. S.; Hong, A.; Wang, F.; Park, J. O.; Choi, E. High-performance biocompatible nanobiocomposite artificial muscles based on ammonia-functionalized graphene nanoplatelets-cellulose acetate combined with PVDF. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2020**, 323, 128709.
- [55] Jo, N. J.; Lim, H. O.; Park, M. Y.; Park, H.; Lee, I. W.; Chun, H. H. The effect of carbon filler type on actuation behavior of conducting polymer actuator. *Funct. Mater. Lett.*, **2011**, 4(1), 75-78.
- [56] Melling, D.; Wilson, S.; Jäger, E. W. H. The effect of film thickness on polypyrrole actuation assessed using novel non-contact strain measurements. *Smart Mater. Struct.*, **2013**, 22(10), 104021.
- [57] Kaneto, K.; Suematsu, H.; Yamato, K. Training effect and fatigue in polypyrrole-based artificial muscles. *Bioinspir. Biomim.*, **2008**, 3(3), 035005.
- [58] Alici, G.; Punning, A.; Shea, H. R. Enhancement of actuation ability of ionic-type conducting polymer actuators using metal ion implantation. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2011**, 157(1), 72-84.
- [59] Xiang, K.; Chen, T.; Wang, Y. N. Air-working ionic soft actuator based on three-dimensional graphene electrode. *Mater. Lett.*, **2021**, 286, 129267.
- [60] Plesse, C.; Khaldi, A.; Soyer, C.; Cattani, E.; Teyssie, D.; Chevrot, C.; Vidal, F. Proceedings of the Symposium C on Electroactive Polymers; Advances in Materials and Devices of CIMTEC/4th International Conference on Smart Materials, Structures and Systems. DURNTEN-ZURICH Trans Tech Publications Ltd., **2013**, 53-+.
- [61] Wang, F.; Li, Q. C.; Park, J. O.; Zheng, S. H.; Choi, E. Bioartificial muscles: ultralow voltage high-performance bioartificial muscles based on ionically crosslinked polypyrrole-coated functional carboxylated bacterial cellulose for soft robots. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(13), 2170085.
- [62] Wu, C. H.; Meng, W. J.; Yoshio, M. Low-voltage-driven actuators using photo-cross-linked ionic columnar liquid-crystalline polymer films. *ACS Mater. Lett.*, **2022**, 4(1), 153-158.
- [63] Raza, U.; Oh, S.; Tabassian, R.; Mahato, M.; Nguyen, V. H.; Oh, I. K. Micro-structured porous electrolytes for highly responsive ionic soft actuators. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2022**, 352, 131006.
- [64] Kamamichi, N.; Maeba, T.; Yamakita, M.; Mukai, T. Proceedings of the IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, **2008**, 582-587.
- [65] 李敏, 王绍凯, 顾轶卓, 张佐光. 碳纳米管有序增强体及其复合材料研究进展. *航空学报*, **2014**, 35(10), 2699-2721.
- [66] 曹建波, 任钰雪, 鄂世举, 夏文俊, 周武. 介电弹性体驱动器柔性电极技术发展动态. *电子元件与材料*, **2017**, 36(7), 9-16.
- [67] Baughman, R. H.; Cui, C.; Zakhidov, A. A.; Iqbal, Z.; Barisci, J. N.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Mazzoldi, A.; de Rossi, D.; Rinzler, A. G.; Jaszinski, O.; Roth, S.; Kertesz, M. Carbon nanotube actuators. *Science*, **1999**, 284(5418), 1340-1344.
- [68] Takeuchi, I.; Asaka, K.; Kiyohara, K.; Sugino, T.; Terasawa, N.; Ken, M. K.; Shiraishi, S. Electromechanical behavior of a fully plastic actuator based on dispersed nano-carbon/ionic-liquid-gel electrodes. *Carbon*, **2009**, 47(5), 1373-1380.
- [69] Lu, L. H.; Liu, J. H.; Hu, Y.; Zhang, Y. W.; Randriamahazaka, H.; Chen, W. Highly stable air working bimorph actuator based on a graphene nanosheet/carbon nanotube hybrid electrode. *Adv. Mater.*, **2012**, 24(31), 4317-4321.
- [70] Sugino, T.; Shibata, Y.; Kiyohara, K.; Asaka, K. Proceedings of the Conference on Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD), **2012**, 83400T.
- [71] Sugino, T.; Kiyohara, K.; Takeuchi, I.; Ken, M. K.; Asaka, K. Improving the actuating response of carbon nanotube/ionic liquid composites

- by the addition of conductive nanoparticles. *Carbon*, **2011**, 49(11), 3560-3570.
- [72] Monobe, H.; Tsuchiya, N.; Yamamura, M.; Ken, M. K.; Sugino, T.; Asaka, K. Effect of platelet-shaped graphene additives on actuating response of carbon nanotube/ionic liquid/polymer composite actuators. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2018**, 57(3S2), 03EH08.
- [73] Li, J. Z.; Ma, W. J.; Song, L.; Niu, Z. Q.; Cai, L.; Zeng, Q. S.; Zhang, X. X.; Dong, H. B.; Zhao, D.; Zhou, W. Y.; Xie, S. S. Superfast-response and ultrahigh-power-density electro-mechanical actuators based on hierarchal carbon nanotube electrodes and chitosan. *Nano Lett.*, **2011**, 11(11), 4636-4641.
- [74] Terasawa, N.; Ono, N.; Ken, M. K.; Koga, T.; Higashi, N.; Asaka, K. A multi-walled carbon nanotube/polymer actuator that surpasses the performance of a single-walled carbon nanotube/polymer actuator. *Carbon*, **2012**, 50(1), 311-320.
- [75] Terasawa, N.; Ono, N.; Ken, M. K.; Koga, T.; Higashi, N.; Asaka, K. High performance polymer actuators based on multi-walled carbon nanotubes that surpass the performance of those containing single-walled carbon nanotubes: effects of ionic liquid and composition. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2012**, 163(1), 20-28.
- [76] Kokubo, H.; Honda, T.; Imaizumi, S.; Dokko, K.; Watanabe, M. Effects of carbon electrode materials on performance of ionic polymer actuators having electric double-layer capacitor structure. *Electrochemistry*, **2013**, 81(10), 849-852.
- [77] Kim, O.; Kim, S. Y.; Lee, J.; Park, M. J. Building less tortuous ion-conduction pathways using block copolymer electrolytes with a well-defined cubic symmetry. *Chem. Mater.*, **2016**, 28(1), 318-325.
- [78] Jangu, C.; Wang, J. H. H.; Wang, D.; Fahs, G.; Heflin, J. R.; Moore, R. B.; Colby, R. H.; Long, T. E. Imidazole-containing triblock copolymers with a synergy of ether and imidazolium sites. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(16), 3891-3901.
- [79] Liu, X. H.; He, B.; Wang, Z. P.; Tang, H. F.; Su, T.; Wang, Q. G. Tough nanocomposite ionogel-based actuator exhibits robust performance. *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 6673.
- [80] Imaizumi, S.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Polymer actuators using ion-gel electrolytes prepared by self-assembly of ABA-triblock copolymers. *Macromolecules*, **2012**, 45(1), 401-409.
- [81] Kim, O.; Kim, S. Y.; Park, B.; Hwang, W.; Park, M. J. Factors affecting electromechanical properties of ionic polymer actuators based on ionic liquid-containing sulfonated block copolymers. *Macromolecules*, **2014**, 47(13), 4357-4368.
- [82] Kim, O.; Shin, T. J.; Park, M. J. Fast low-voltage electroactive actuators using nanostructured polymer electrolytes. *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2208.
- [83] Kokubo, H.; Sano, R.; Murai, K.; Ishii, S.; Watanabe, M. Ionic polymer actuators using poly(ionic liquid) electrolytes. *Eur. Polym. J.*, **2018**, 106, 266-272.
- [84] Kim, O.; Kim, H.; Choi, U. H.; Park, M. J. One-volt-driven superfast polymer actuators based on single-ion conductors. *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 13576.
- [85] Imaizumi, S.; Kato, Y.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Driving mechanisms of ionic polymer actuators having electric double layer capacitor structures. *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116(16), 5080-5089.
- [86] 唐刚强, 王延杰, 张磊, 王嘉晖, 王家乐, 骆敏舟. 离子聚合物材料驱动的仿墨鱼喷射结构设计与研究. *功能材料与器件学报*, **2020**, 26(3), 219-225.
- [87] Chen, Z.; Um, T. I.; Bart-Smith, H. A novel fabrication of ionic polymer-metal composite membrane actuator capable of 3-dimensional kinematic motions. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2011**, 168(1), 131-139.
- [88] Ma, S. Q.; Zhang, Y. P.; Liang, Y. H.; Ren, L.; Tian, W. J.; Ren, L. Q. High-performance ionic-polymer-metal composite: toward large-deformation fast-response artificial muscles. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(7), 1908508.
- [89] 田素坤, 王湘江. 导电聚合物驱动器悬臂梁模型建立及柔性抓取装置设计(英文). *传感技术学报*, **2016**, 29(4), 489-494.
- [90] Mahato, M.; Tabassian, R.; Nguyen, V. H.; Oh, S.; Nam, S.; Hwang, W. J.; Oh, I. K. CTF-based soft touch actuator for playing electronic piano. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 5358.