北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极制备与性能

袁溶锴 黄欣悦 李鑫 许凤

Preparation and property of cellulose electrospun nanofibers-based flexible epidermal electrodes

Yuan Rongkai, Huang Xinyue, Li Xin, Xu Feng

引用本文:
袁溶锴, 黄欣悦, 李鑫, 许凤. 纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极制备与性能[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(9):132–140. doi: 10.12171/j.1000–1522.20240161
Yuan Rongkai, Huang Xinyue, Li Xin, Xu Feng. Preparation and property of cellulose electrospun nanofibers–based flexible epidermal electrodes[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(9):132–140. doi: 10.12171/j.1000–1522.20240161

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240161

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

纳米纤维素表面聚丙烯酸丁酯原位修饰
In–situ surface modification of cellulose nanofibril with poly(butyl acrylate)
北京林业大学学报, 2019, 41(10): 137–146. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20190201

季铵化纳米纤维素增强预油漆纸性能
Properties of finish foil enhanced by quaternized nanocellulose
北京林业大学学报, 2024, 46(3): 145–152. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230281

基于纤维素骨架的毛竹热处理材力学性能研究
Research on mechanical properties of *Phyllostachys edulis* heat treatment materials based on cellulose skeleton
北京林业大学学报, 2023, 45(7): 130–138. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230079

水分引发的木材细胞壁无定形物质对纤维素结晶结构的影响
Water–induced effects of matrix in wood cell wall on cellulose crystalline structure
北京林业大学学报, 2022, 44(12): 121–131. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20220150

磁控溅射法制备纳米氧化锌/木材复合材料及其物理性能变化
Preparation of nano ZnO/wood composite by magnetron sputtering and its physical property change
北京林业大学学报, 2019, 41(1): 119–125. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180303

木质纤维细胞壁大分子取向研究进展
Research progress in macromolecular orientation of lignocellulosic cell wall
北京林业大学学报, 2022, 44(12): 153–160. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20220215

DOI:10.12171/j.1000−1522.20240161

纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极制备与性能

袁溶锴　黄欣悦　李　鑫　许　凤
（北京林业大学材料科学与技术学院，林木生物质化学北京市重点实验室，林业生物质材料与能源教育部工程研究中心，北京 100083）

摘要:【目的】为了解决当前可穿戴电极材料的生物不相容性、低响应集成特性等问题，本研究采用天然纤维素为原料，结合新型溶解技术与静电纺丝技术，通过原位聚合导电高分子制备纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极，并探究其在人体电信号监测领域的应用。**【方法】**将纤维素溶解于新型离子液体复合溶剂中，构建低黏度、长期稳定的纺丝液；采用室温静电纺丝法结合预凝固过程制备再生纤维素基电纺纳米纤维；通过与导电材料聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)复合进行纳米自组装，得到柔性表皮电极。采用扫描电镜、全自动比表面和孔隙度分析仪、C101 气体渗透测试系统、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线晶体衍射仪表征电极的形貌特征和化学结构，采用万能材料试验机测试电极的拉伸性能和黏附力，采用电化学工作站检测电极阻抗，通过双导肌肉电模块及多道生理信号采集系统监测肌电图和心电图。**【结果】**纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极具有有序排列的网状结构和丰富的孔道结构，呈现纤维素 II 晶型结构；当 PEDOT:PSS 体积分数为 20% 时，电极的拉伸性能和黏附性最优，即应变为 9.8%，杨氏模量 0.04 MPa，且对玻璃和猪皮的黏合力(分别为 17.8、14.7 N/m)较高；电极在 10^{-2} ~ 10^{5} Hz 范围内表现出低电极–皮肤电接触阻抗，且能够产生高质量的肌电和心电信号。**【结论】**本研究以天然纤维素和导电材料为主要构件，制备了一种具有柔性、透气性、自黏附性和低阻抗性能的可穿戴电极。该电极可用于人体电信号监测，为生物相容纤维素基可穿戴电极材料的构建提供了技术支撑。

关键词：纤维素溶解；离子液体；静电纺丝；纳米纤维；表皮电极；电生理信号
中图分类号：TQ351　**文献标志码：**A　**文章编号：**1000−1522(2024)09−0132−09
引文格式：袁溶锴，黄欣悦，李鑫，等. 纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极制备与性能[J]. 北京林业大学学报，2024，46(9)：132−140. Yuan Rongkai, Huang Xinyue, Li Xin, et al. Preparation and property of cellulose electrospun nanofibers-based flexible epidermal electrodes[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(9): 132−140.

Preparation and property of cellulose electrospun nanofibers-based flexible epidermal electrodes

Yuan Rongkai　Huang Xinyue　Li Xin　Xu Feng
(School of Materials Science and Technology, Beijing Key Laboratory of Lignocellulosic Chemistry, Engineering Research Center of Forestry Biomass Materials and Energy, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: [**Objective**] In order to solve the problems of bio-incompatibility and low response integration of current wearable electrode materials, cellulose electrospun nanofiber based flexible epidermal electrode was prepared by natural cellulose as raw material, combining novel dissolution technology and electrospinning technology, and then in situ polymerizing conductive polymers. The electrode application in the field of human electrical signal monitoring was explored. [**Method**] Cellulose was dissolved in a novel ionic liquid

收稿日期: 2024−05−25　**修回日期:** 2024−07−18
基金项目: 北京市大学生创新创业训练计划(S202310022169)，国家自然科学基金项目(22308027)，国家资助博士后研究人员计划(GZB20230061)，北京林业大学“5•5 工程”科研创新团队(BLRC2023B01)。
第一作者: 袁溶锴。主要研究方向：生物质能源与材料。Email: 15274478583@163.com　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 李鑫，博士，讲师。主要研究方向：生物质高值化利用。Email: xinli@bjfu.edu.cn　地址：同上。许凤，博士，教授。主要研究方向：生物质高值化利用。Email: xfx315@bjfu.edu.cn　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

composite solvent to construct a low-viscosity, long-term stable spinning solution. The regenerated cellulose-based electrospun nanofibers were prepared by room-temperature electrospinning combined with pre-coagulation process. Then, they were composite with poly (3,4-ethylenedioxythiophene) - poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) for nano-self-assembly to obtain flexible epidermal electrodes. The scanning electron microscopy, automatic specific surface and porosity analyzer, C101 gas penetration test system, Fourier transform infrared spectrometer, and X-ray diffractometer were used to characterize the morphology and chemical structure of the electrodes. The universal material testing machine was used to test the tensile properties and adhesion of electrodes. The electrochemical workstation was used to detect electrode impedance. The electromyography and electrocardiogram were monitored by dual conductivity muscle electrical module and multi-channel physiological signal acquisition system. [**Result**] The cellulose electrospun nanofibers based flexible epidermal electrode had an ordered network and rich pore structure, presenting a cellulose Ⅱ crystal structure. When the volume fraction of PEDOT:PSS was 20%, the tensile properties and adhesion of the electrode were optimal, that is, the strain was 9.8%, the Young's modulus was 0.04 MPa, and the adhesion force to glass and pigskin (17.8 and 14.7 N/m, respectively) was high. The electrode exhibited a low contact impedance of electrode-skin in the range of 10^{-2}−10^{5} Hz. Moreover, it can generate high-quality electromyography and electrocardiogram signals. [**Conclusion**] A wearable electrode with flexible, breathable, self-adhesive, and low impedance is prepared by natural cellulose and conductive materials as main components. The electrode can be used for human electrical signal monitoring, providing technical support for the construction of biocompatible cellulose-based wearable electrode materials.

Key words: cellulose dissolution; ionic liquid; electrospinning; nanofibers; epidermal electrodes; electrophysiological signals

对于心脑血管病、糖尿病、帕金森病等慢性病患者，连续、实时的健康监测管理至关重要[1]。目前，医疗保健可穿戴电极是用于监测和诊断此类疾病的有效策略[2]，例如：在人体生理活动中读取可穿戴电极产生的肌电图（electromyogram，EMG）、心电图（electrocardiogram，ECG）信号，可以及时了解与机体肌肉收缩、心跳等有关的生物电活动，且可穿戴电极的可塑性和顺应性使其在医疗保健领域显示出巨大价值[2]。EMG 和 ECG 信号已在临床诊疗中得到多用途应用，如帕金森病患者的步态分析、中风患者的手部功能恢复[3]、面瘫电疗[4]、脊髓损伤治疗[5]、心血管系统疾病的临床诊断等[6]。常用的医疗保健可穿戴电极材料包括聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚二甲基硅氧烷、有机硅基材料、薄膜聚合物等[3,7]。这些材料具有高柔韧性和拉伸性，是医疗保健可穿戴电极的合适基材[8−9]。然而，合成聚合物大多是石油化工产品，面临着资源枯竭和环境污染等问题，而且大多数合成聚合物电极缺乏生物相容性和生物降解性，这极大地限制了其在生物医学领域的实际应用[10]。

纤维素是地球上最丰富的可再生资源。利用纤维素制备高值化的医疗保健可穿戴电子设备是目前的研究热点[11]。作为一种生物相容性和生物降解性材料，纤维素具有良好的透气性和亲水性，能够贴合皮肤，不会引起炎症反应，且废弃后可被微生物降解，对环境十分友好[11]。纤维素溶液的可加工性有助于其与功能材料的集成，特别是耦合静电纺丝技术，可为柔性、超薄、透气、自黏附的电子设备微纳米制造工艺提供便利[12]。然而，现有纤维素溶解技术仅以 N-甲基吗啉-N-氧化物水溶液[13]、氯化锂/N, N-二甲基乙酰胺[14]或 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐[15]为溶剂时才能实现静电纺丝，且制备的纳米纤维粘连严重，形貌难以控制，长时间使用存在污染、劣化等问题，极大地影响了电极的循环稳定性。

当前，传统商业化的 Ag/AgCl 凝胶电极存在许多局限性，例如：溶剂挥发导致的信号衰减，电解质刺激皮肤和运动伪影干扰等，不适合长期使用。随着柔性电子产品的兴起，表皮电极近年来受到了极大的关注。与皮肤高度共形贴附的表皮电极有望解决 Ag/AgCl 凝胶电极的现存问题[3]。

本研究采用天然纤维素、导电材料作为主要构件，结合新型纤维素溶解技术与静电纺丝技术，通过再生纤维素基电纺纳米纤维与导电材料纳米自组装程序，开发基于纤维素纺织物的超薄表皮电极。通过优化工艺，使其兼具柔性、透气性、自黏附性和低阻抗等优点。同时，表征材料的微观形貌、化学结构

和各项性能。将构建的纤维素基表皮电极应用在EMG和ECG信号记录方面，有助于促进具有高响应特性的纤维素基集成可穿戴电极的发展。

1 材料与方法

1.1 材 料

漂白硫酸盐针叶木浆板(cellulose pulp，CP)(DP=526)购买于加拿大北方纸浆木材公司。二甲亚砜(DMSO)购自安徽泽升科技有限公司。乙二醇、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)、Triton X-100、1,8-二氮杂环[5,4,0]十一烯-7(DBU)(99%)、乙氧基乙酸(98%)均从上海麦克林生化科技股份有限公司购买。乙醚和乙醇由北京化工厂生产。Ag/AgCl电极购买自广州康氏电子科技有限公司。

1.2 制备过程

1.2.1 新型离子液体的制备

新型离子液体的制备步骤参照团队前期发表的文献[16]，即采用酸碱中和法合成1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯乙氧基乙酸盐([DBUH][$CH_3CH_2OCH_2COO$])。在乙醚中加入1 mol DBU(乙醚和DBU质量比为3∶1)，在氮气保护下，向上述溶液中缓慢加入0.95 mol乙氧基乙酸，控制体系温度小于30 ℃。滴加完成后，室温搅拌至少5 h，确保反应完全。[DBUH][$CH_3CH_2OCH_2COO$]从有机相中析出(液–液相分离)，多余的DBU留在有机相中。所得超碱基离子液体用乙醚反复洗涤，在氮气流下，80 ℃加热1 h干燥，即可得到高纯度[DBUH][$CH_3CH_2OCH_2COO$]。

1.2.2 纤维素电纺纳米纤维的制备

在上述离子液体中缓慢添加DMSO溶液(离子液体与DMSO质量比为1∶1)，将6%纤维素浆板溶解于其中，制备出纺丝液。采用静电纺丝设备进行纺丝，通过调节喂液速率(0.002 mm/s)、施加电压(18 kV)、接收距离(20 cm)、滚筒接收器转速(200 r/min)和环境湿度(55%、65%、75%)，控制纺丝射流拉伸过程中电荷的耗散速度和纤维素的再生速度，得到电纺纳米纤维膜。纺丝结束后，将收集的电纺纳米纤维膜浸入到乙醇中进一步再生，通过高速分散将其疏解为再生纤维素电纺纳米纤维(cellulose electrospun nanofibers，CEF)。

1.2.3 纤维素电纺纳米纤维表皮电极的制备

原始PEDOT:PSS溶液用0.22 mm注射过滤器过滤，然后与乙二醇、Triton X-100以100∶6∶2的体积比混合，超声处理30 min后获得均匀的导电混合物。将上述纤维素电纺纳米纤维分散液与20%的PEDOT:PSS导电混合物溶液超声均匀分散，由此取40 mL溶液放入直径为10 cm培养皿中，室温晾干，自组装形成纤维素电纺纳米纤维表皮电极(cellulose electrospun nanofibers-based epidermal electrodes，CEF-EE)(图1)。

1.3 性能测试

1.3.1 表面形貌测试

样品干燥后裁剪成适当尺寸，通过导电胶固定于样品台上，观察前使用离子溅射仪将纳米金镀在样品表面，采用场发射扫描电子显微镜(SU8010)在3.0 kV加速电压下表征柔性表皮电极样品的微观形貌。

1.3.2 结构表征

将200 mg左右样品在脱气站于120 ℃下脱气8 h后，采用全自动比表面和孔隙度分析仪(BET，BSD-PM2)测试样品的氮气等温吸脱附曲线。

采用C101气体渗透测试系统(Labthink C101B)检测样品的氧气透过量。

在衰减全反射模式下，采用傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR，NICOLET iS10)测定样品的化学

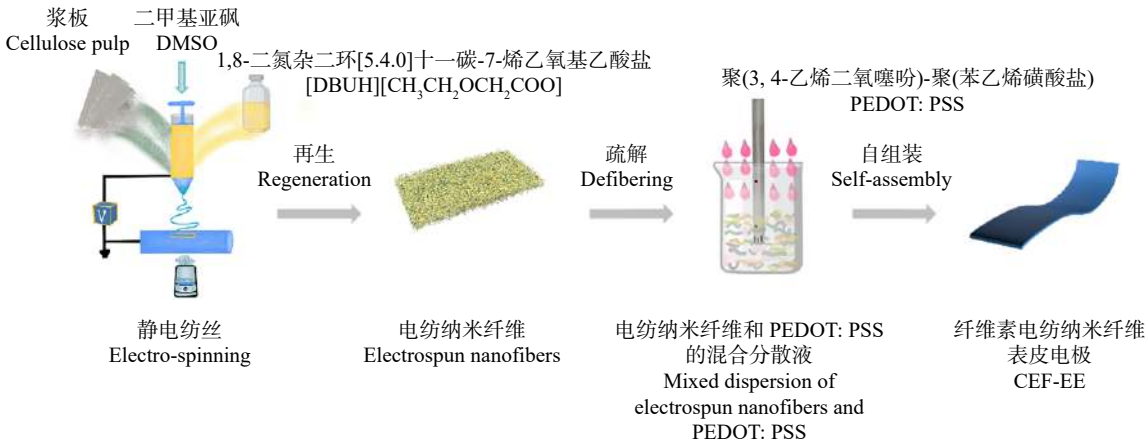


图1 纤维素电纺纳米纤维柔性表皮电极的制备流程图

Fig. 1 Preparation flowchart of cellulose electrospun nanofibers-based flexible epidermal electrodes

结构变化，测试范围为 500 ~ 4 000 cm^{-1}，每个样本以分辨率 4 cm^{-1} 进行 16 次扫描。

利用 X 射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD）（Bruker D8 ADVANCE）测定样品的结晶结构变化，2θ 测试范围为 5° ~ 40°，CuKα 辐射 λ 为 1.540 6 Å，采用 MAUD 软件（2.7 版）对谱图进行规范化和进一步分析。结晶度计算公式为

$$C = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$$

式中：C 为结晶度，%；A_c 表示结晶纤维素峰面积；A_a 表示无定型纤维素峰面积。

1.3.3　拉伸性能和黏附性测试

将样品裁剪为尺寸 10 mm × 10 mm 的矩形，将其粘在人体前臂皮肤上，通过外力改变皮肤表面形态来观察样品的黏附力。采用 Zwick/Roell 万能材料试验机测试样品的拉伸性能和黏附力。当测试拉伸性能时，样品裁剪为尺寸 10 mm × 40 mm 的长条状，将其固定在测试台，两个夹头之间的初始距离设定为 10 mm，测试速度设定为 25 mm/min，测压元件为 200 N。通过复合型带介电薄膜或精致纤维的铜箔柔韧性测试方法（ANSI/ASTM D2861-1998）测试样品在玻璃和猪皮基材上的界面黏附力，将样品裁剪为 40 mm × 25 mm 的长条状，上端固定在夹具上，下端黏附在猪皮或玻璃上，使样品以 40 mm/min 的速度垂直于基板进行分层，根据最大稳定力和样品宽度计算黏附力。为了测定样品黏附的可持续性，采用同样的方法测试其在玻璃和猪皮上 20 次附着/分离后的界面黏附力，以及室温下放置不同时间的样品在猪皮上 10 次附着/分离后的界面黏附力。

1.3.4　电生理信号检测

使用电化学工作站（Autolab 302N）和 CGS-8 智能传感分析系统对自制表皮电极的电信号进行检测。为了测量接触阻抗，将两个 CEF-EE 贴片（10 mm × 10 mm）黏附在前臂上。两个电极中心之间的距离为 3 cm，在 10^{-2} ~ 10^{5} Hz 的频率范围内测量电极–皮肤接触阻抗。

使用无锡思知瑞科技有限公司的 Arduino UNO 和双导肌肉电模块测试 EMG。在前臂上安装两个 CEF-EE，两电极间距为 5 cm，在肘部安装一个 CEF-EE 作为参考电极，用于监测肱肌产生的 EMG 信号。采用成都仪器厂的 RM6240B 多道生理信号采集系统对表皮电极进行 ECG 测量。将两个 CEF-EE（10 mm × 10 mm）分别放在左胸和右胸，在右腹上也放置一个 CEF-EE 作为参比电极来获取 ECG 信号。以 Ag/AgCl 电极的电生理信号检测作为对比，每个测试至少重复 3 次。

2　结果与分析

2.1　制备创新性分析

本研究以天然纤维素为原料，采用静电纺丝法制备再生纤维素基电纺纳米纤维，通过与导电材料复合进行纳米自组装，构建了表皮电极。为了得到性能优异的柔性表皮电极，本研究采取了如下调控手段。

（1）首先在新型离子液体 [DBUH][$CH_3CH_2OCH_2$COO] 中添加极性非质子溶剂 DMSO 构建了高效复合溶剂体系。这不仅能够快速溶解纤维素（80 ℃下，溶解 6% 纤维素仅需 5 min），而且可以得到低黏度、长期稳定的纤维素溶液，有利于实现天然纤维素的室温静电纺丝[17]。

（2）为了适应纤维素凝固再生成型特性，在静电纺丝射流处设置预凝固装置，通过控制局部环境湿度为 75%，优化了纺丝成型过程，从而防止纳米纤维粘连，提高了孔隙率和比表面积。

（3）为了获得高性能纤维素电极，通过物理疏解将 PEDOT:PSS 导电聚合物网络均匀引入到电纺纳米纤维聚合物网络中，进一步自组装为有序排列的超薄柔性表皮电极。这种双聚合物网络具有创新的互补功能，其中物理交联的 PEDOT:PSS 网络耗散负载能量以提供韧性和高电导率，再生纤维素纤维致密的氢键网络以提供适应性和拉伸性[18]。

（4）为了提高电极佩戴的长期稳定性，在导电溶液中添加小分子乙二醇，使其与纤维素共同作用于皮肤表面形成动态氢键网络，从而大大增强电极与人体皮肤之间的附着力[19]。

2.2　表面形貌分析

在静电纺丝过程中，采用扫描电子显微镜图像（图 2）评估纤维素纺丝溶液的电纺性能，探究局部

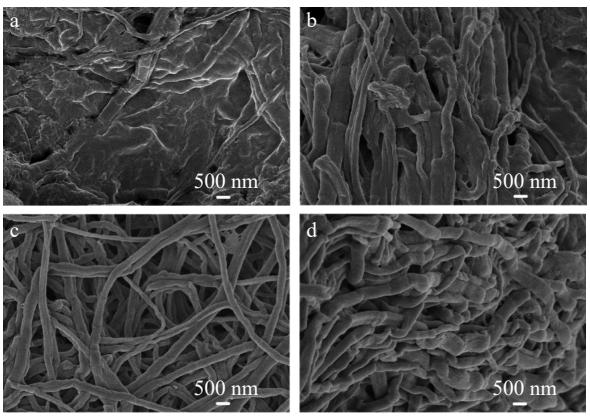


图 2　55%（a）、65%（b）、75%（c）湿度下制备的 CEF 和 75% 湿度下制备的 CEF-EE（d）的 SEM 图像

Fig. 2　SEM images of CEF prepared at 55% (a), 65% (b), 75% (c) humidity and CEF-EE prepared at 75% (d) humidity

环境湿度对电纺纳米纤维的影响。研究表明：当处于湿度过低(< 50%)的纺丝环境中，纺丝溶液无法产生连续射流；另一方面，纺丝湿度过高(> 80%)也不适合天然纤维素溶液的静电纺丝，因为纤维素会快速再生出来导致针尖堵塞，无法形成纤维。因此，分别在湿度为 55%、65%、75% 环境下进行静电纺丝制备纳米纤维。结果表明：当局部环境湿度为 55% 和 65% 时，不足以使纤维素有效再生出来，导致制备的纳米纤维粘连严重(图 2a、2b)，而在 75% 的湿度下，制备的纤维素纳米纤维空隙联通，无粘连现象(图 2c)。因此，后续静电纺丝过程在 75% 湿度下进行。

与 CEF 相比，经导电聚合物网络 PEDOT:PSS 沉积和纳米自组装形成的 CEF-EE 表面(图 2d)没有出现明显的自聚集或微相分离现象，呈现出有序排列的网状结构，纤维素纳米纤维与 PEDOT:PSS 之间形成连接作用，保持了电极的完整性，从而有利于实现高电导率。

2.3 结构分析

CEF-EE 的氮气等温吸脱附曲线属于典型的Ⅳ类等温吸附曲线(图 3a)，拥有 H1 型吸附回滞环，这说明 CEF-EE 内部含有丰富的孔道结构，并且孔径分布范围较广，包含微孔、介孔和大孔，相对来说孔径集中分布在 1 ~ 10 nm。同时，表 1 中 BET 测试结果显示 CEF-EE 的比表面积较大，约为 3.785 5 m^2/g。C101 气体渗透测试结果(表 1)表明，CEF-EE 薄膜的氧气透过量为 4 279 $cm^3/(m^2 \cdot 24\ h \cdot 0.1\ MPa)$，证明 CEF-EE 具有优异的透气性[20]。

CEF 和 CEF-EE 两个样品在 3 300、2 930 和 1 460 cm^{-1} 处均存在典型的纤维素吸收峰(图 3b)，3 300 cm^{-1} 为羟基伸缩振动峰，2 930 cm^{-1} 为纤维素甲基与亚甲基的伸缩振动峰，1 460 cm^{-1} 为 C═O 键伸缩振动峰。与 CEF 相比，CEF-EE 出现了新的特征峰，新峰主要位于 1 190 cm^{-1}(图 3b)，为磺酸基的

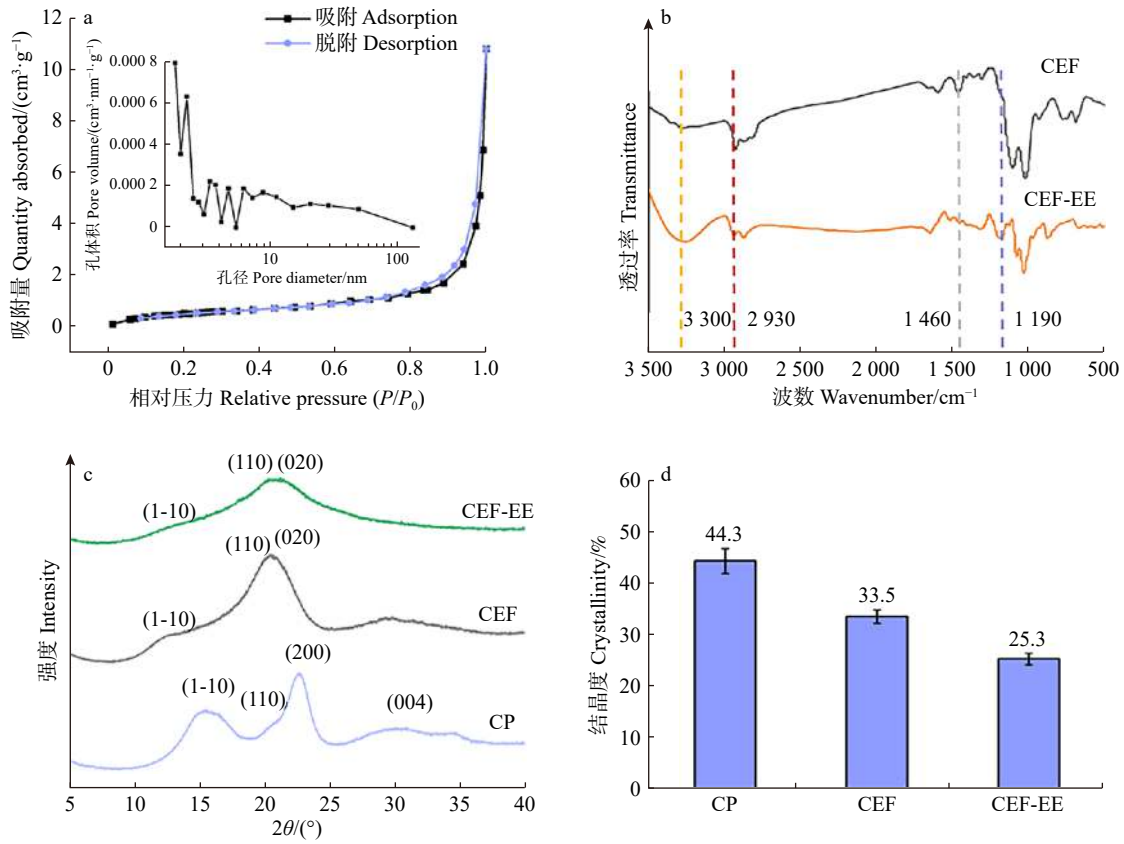


图 3 CEF-EE 的氮气等温吸附脱附曲线图(a)，CEF 和 CEF-EE 的 FTIR 图(b)，CP、CEF 和 CEF-EE 的 XRD 图(c)及其结晶度(d)

Fig. 3 Nitrogen isothermal adsorption-desorption curves of CEF-EE (a), FTIR diagrams of CEF and CEF-EE (b), XRD diagrams (c) and crystallinity (d) of CP, CEF and CEF-EE

表 1 CEF-EE 的比表面积与氧气透过量

Tab. 1 Specific surface area and oxygen transmittance of CEF-EE

样品 Sample	比表面积 Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	氧气透过量 Oxygen transmittance/[$cm^3 \cdot m^{-2} \cdot (24\ h)^{-1} \cdot (0.1\ MPa)^{-1}$]
CEF-EE	3.785 5	4 279

主要特征峰。这表明 PEDOT:PSS 导电聚合物网络已经成功嵌入了纤维素纳米纤维网络中，为 CEF-EE 的高导电性提供了支撑[21]。

未溶解的原始纤维素原料 CP 呈现出纤维素 I 的典型结构特征，在 2θ 为 14.8°、16.3°、22.6°和 34.5°处出现衍射峰(图 3c)，分别对应(1-10)、(110)、(200)和(004)晶面。经溶解、预凝固、再生后，制备的 CEF 和 CEF-EE 在 2θ 为 12.5°、20.3°和 21.2°处出现衍射峰(图 3c)，分别对应(1-10)、(110)和(020)晶面，这表明此时纤维素的结晶结构为纤维素 II，说明制备的 CEF-EE 基本组成单元为再生纤维素。与 CEF 相比，CEF-EE 在 XRD 图中并未出现新的衍射峰，这是由于 PEDOT:PSS 无结晶区。

另外，3 个样品的结晶度数值(图 3d)由大到小为 CP(44.3%)、CEF(33.5%)、CEF-EE(25.3%)。这说明在溶解过程中，新型复合溶剂体系迅速打破了纤维素分子间和分子内的氢键，破坏了其原始晶型[21]。进一步的物理超声处理也会对纤维素的结晶形态产生消极作用[22]。

2.4　拉伸性能与黏附性分析

在实际应用中，高拉伸性能的电极可以避免日常损伤导致的电信号失灵现象的发生。因此，本研究测定了导电物质 PEDOT:PSS 不同添加量条件下 CEF-EE 的应力–应变曲线。随着 PEDOT:PSS 混合溶液体积的增加，CEF-EE 的断裂伸长率显著提高，拉伸强度和杨氏模量有所下降(图 4)。这主要是由于 PEDOT:PSS 混合溶液中含有乙二醇，乙二醇含量增加可提高薄膜的柔软度和延展性。特别是当 PEDOT:PSS 体积分数为 20% 时，CEF-EE 的应变为 9.8%(图 4a)，杨氏模量为 0.04 MPa(图 4b)，这有利于其应用在可穿戴表皮电极器件领域[1]。

电极对皮肤的黏附作用是影响其佩戴舒适度的关键因素。PEDOT:PSS 的负载使 CEF-EE 与人体皮肤之间的附着力大大提高，CEF-EE 牢固地黏附在前臂的皮肤表面上，并在拉伸、压缩、扭曲等变形后仍然保持其位置而不会脱落(图 5)。CEF-EE 对玻璃和猪皮基材都能形成快速且强大的黏合力(分别为 17.8、14.7 N/m)，即使经过 20 次附着–分离循环后，CEF-EE 在玻璃基板上的黏附力几乎没有下降，而猪皮上的黏附力则表现出显著的降低(图 6a)，这可能是由于猪皮存在皮脂。这种良好的自黏附性主要源于导电溶液中小分子乙二醇与纤维素的羟基共同作用于皮肤表面，形成了动态氢键网络[18]。测试 CEF-EE 薄膜置于室温 1、6、24 和 48 h 后对猪皮的附着–分离循环能力，发现薄膜经过长时间放置后依然具有良好的黏附力(图 6b)。

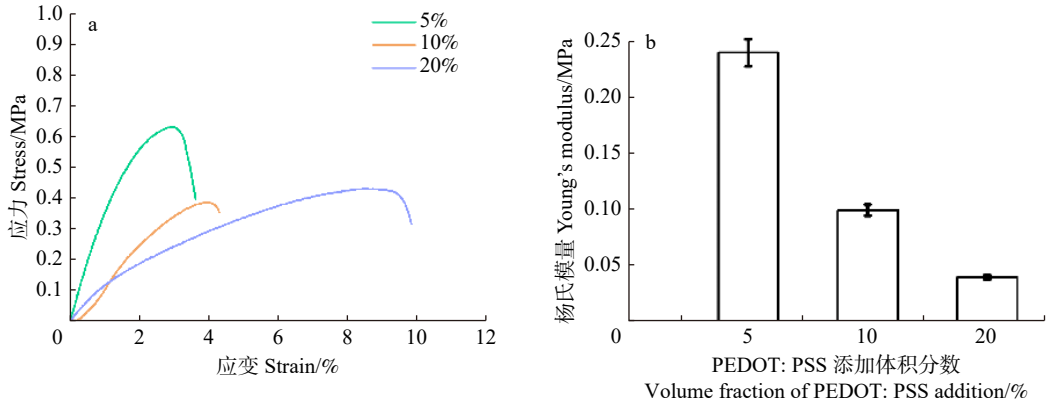


图 4　CEF-EE 的应力–应变曲线(a)和杨氏模量(b)

Fig. 4　Stress-strain curves (a) and Young's modulus (b) of CEF-EE

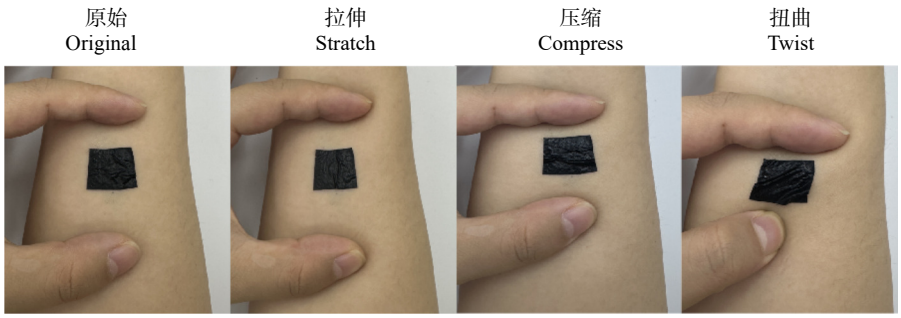


图 5　皮肤表面各种变形时 CEF-EE 牢固附着的照片

Fig. 5　Photographs of CEF-EE firmly adhered to the skin surface during various deformations

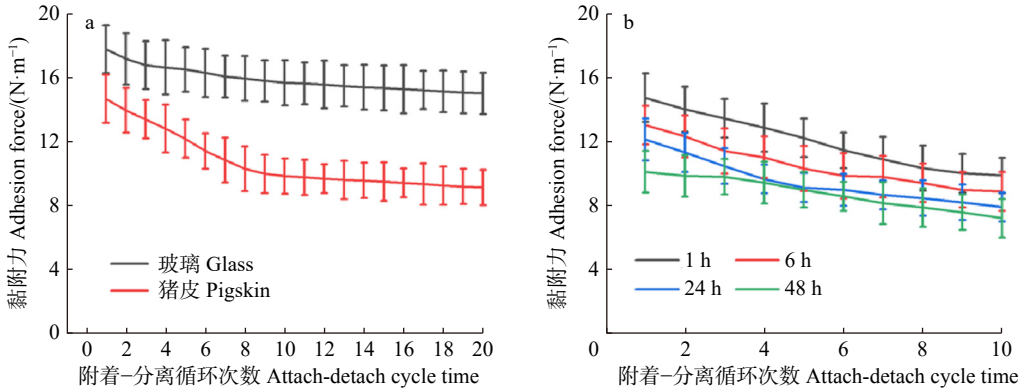


图 6 CEF-EE 在玻璃和猪皮上的界面黏附力(a)，以及室温下放置不同时间的 CEF-EE 在猪皮上的界面黏附力(b)

Fig. 6 Interfacial adhesion of CEF-EE on glass and pigskin (a) and interfacial adhesion of CEF-EE placed at room temperature for a long time on pigskin (b)

2.5 电生理信号监测

在现实生活佩戴过程中，电极长时间保持对皮肤较低的接触阻抗对于电生理学监测非常重要。CEF-EE 在 10^{-2} ~ 10^{5} Hz 范围内表现出低电极–皮肤电接触阻抗(图 7)，这有利于其获得更高的信噪比。在工作条件下，CEF-EE 具有较高的电导率(监测 1 h 其电导率为 108.0 S/cm)，且随着监测时间延长，电导率有轻微下降的趋势(表 2)。此外，随贴附时间的增加，附着在皮肤上 CEF-EE 的接触阻抗略有增加，这主要是由于皮肤分泌的汗液从 CEF-EE 的孔隙中缓慢渗透出来[23]。总体而言，CEF-EE 与皮肤连续接触很长一段时间(48 h)内的接触阻抗相对稳定，无显著增长(图 7)。

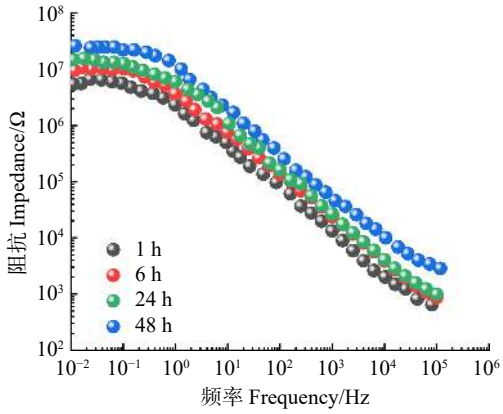


图 7 长时间测试环境下 CEF-EE 接触阻抗随频率的变化图

Fig. 7 CEF-EE contact impedance change with frequency under long-term testing environment

CEF-EE 可以作为表皮电极来检测肌纤维产生的动作电位[24]。当手抓球时，手腕屈肌会收缩并产生肌电信号(图 8a)。抓取模量不同的三色球时(橙色、蓝色、粉色球模量分别为 0.33、0.27 和 0.21 GPa)，肌电信号随着球模量的降低而逐级变小(图 8b)，这说明电极可以准确检测到不同动作电位，灵敏性较强。

此外，CEF-EE 电极还可用于监测心电信号。

表 2 长时间测试环境下 CEF-EE 的电导率

Tab. 2 Conductivity of CEF-EE in long-term testing environment

时间 Time/h	电导率 Conductivity/(S·cm⁻¹)
1	108.0
6	106.7
24	98.2
48	86.2

CEF-EE 电极能产生与商用 Ag/AgCl 凝胶电极相似的高质量心电信号(图 8c)，此信号具有标准的 PQRST 波形和 1.12 mV 的峰值电压[25]。

3 结 论

本研究建立了适应纤维素溶液电纺纳米纤维结构尺寸的原位自组装导电聚合物改性路径，可控构建了一种具备柔性、导电性、透气性、自黏附性、低阻抗性等优点的表皮电极材料，实现了电生理信号的精准监测，有助于促进高响应集成特性可穿戴电极的发展。具体结论如下。

(1)在新型离子液体中添加极性非质子溶剂构建了纤维素高效复合溶剂，调控湿度至 75%，实现了天然纤维素的室温静电纺丝技术。通过物理疏解将 PEDOT:PSS 导电聚合物网络均匀引入到电纺纳米纤维聚合物网络中，进一步自组装，成功制备了柔性表皮电极。

(2)CEF-EE 的主体结构为纤维素 Ⅱ，内部孔道丰富，孔径分布在 1 ~ 10 nm，比表面积为 3.785 5 m^2/g，氧气透过量为 4 279 $cm^3/(m^2 \cdot 24\ h \cdot 0.1\ MPa)$；当 PEDOT:PSS 的体积添加量为 20% 时，CEF-EE 的拉伸性能和黏附性最优。

(3)CEF-EE 具有低电极–皮肤电接触阻抗，能够准确检测不同动作电位，灵敏性较强。用于心电测

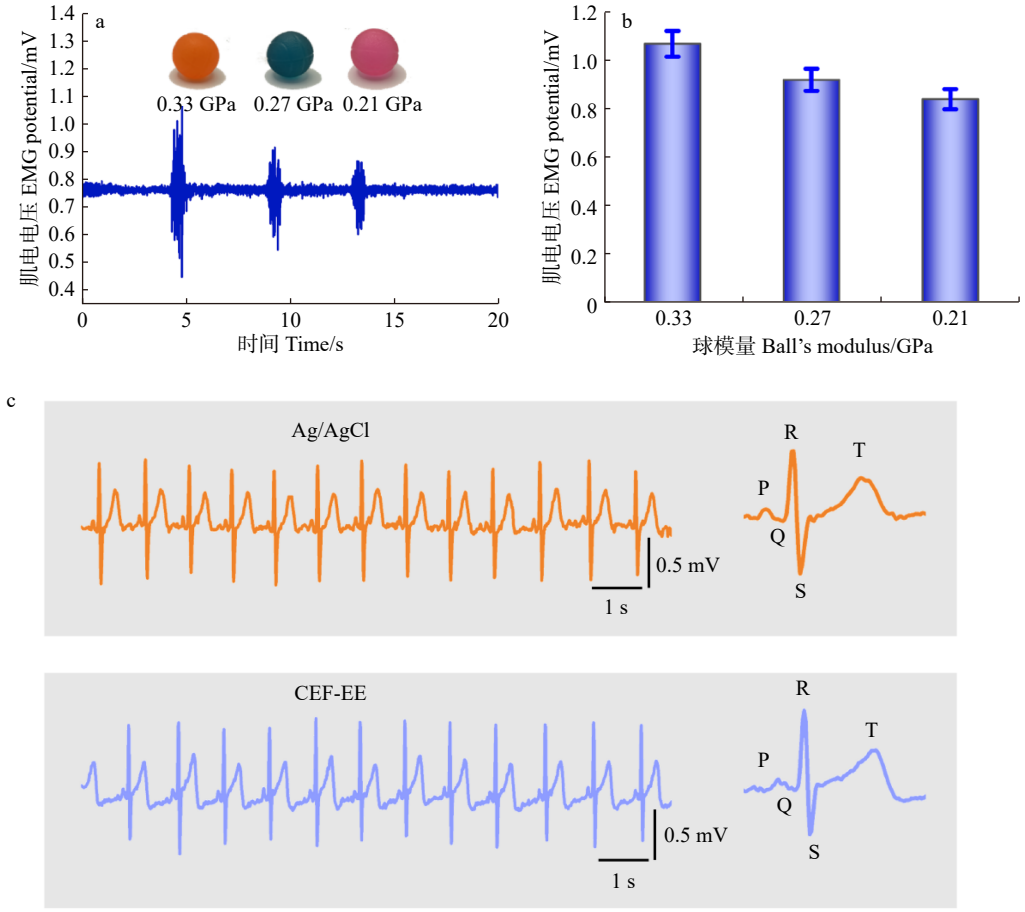


图 8　抓取不同模量球时的 CEF-EE 检测到的 EMG 信号图(a)及对应的最大相对电压(b)，商用 Ag/AgCl 凝胶电极与 CEF-EE 在静态条件下检测到的 ECG 信号(c)

Fig. 8　EMG signals detected by CEF-EE when grasping balls with different modulus (a) and corresponding maximum relative voltage (b), ECG signals detected by commercial Ag/AgCl gel electrode and CEF-EE under static conditions (c)

试时，CEF-EE 可产生高质量的心电信号，即具有标准的 PQRST 波形和 1.12 mV 的峰值电压。

尽管本研究制备的可穿戴电极具有众多优势，但其只能贴附于皮肤表面，局部感知外界变化。今后可考虑进一步制备柔性纤维状可穿戴电极，将其织于衣物当中，实现全方位的外力感知。

参　考　文　献

[1] Hong Y J, Jeong H, Cho K W, et al. Wearable and implantable devices for cardiovascular healthcare: from monitoring to therapy based on flexible and stretchable electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(19): 1808247.

[2] Lim K, Seo H, Chung W G, et al. Material and structural considerations for high-performance electrodes for wearable skin devices[J]. Communications Materials, 2024, 5(1): 49.

[3] Rao Z, Ershad F, Almasri A, et al. Soft electronics for the skin: from health monitors to human-machine interfaces[J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 5(9): 2000233.

[4] Li G J, Gong Y T, Fang S Q, et al. Substrate-free ultra-thin epidermal bioelectrodes with enhanced conformality and breathability for long-term physiological monitoring[J]. Science China Materials, 2024, 67(5): 1481−1490.

[5] 胡燕萍, 肖洪波. 根据表面肌电图指导穴位注射治疗周围性面瘫临床研究 [J]. 新疆中医药, 2021, 39(3): 34−37.
Hu Y P, Xiao H B. Clinical study on treatment of peripheral facial paralysis by guiding acupoint injection based on surface electromyography[J]. Xinjiang Journal of Traditional Chinese Medicine, 2021, 39(3): 34−37.

[6] 萧演清, 高明明, 何泽佳, 等. 表面肌电与运动诱发电位在脊髓运动完全性损伤评估中的比较 [J]. 临床神经外科杂志, 2024, 21(2): 156−161.
Xiao Y Q, Gao M M, He Z J, et al. Comparison of surface electromyography and motor evoked potential in assessment of complete spinal cord motor injury[J]. Journal of Clinical Neurosurgery, 2024, 21(2): 156−161.

[7] Hua S B, Jin T, Guo X, et al. Electrochemical anodic oxidation assisted fabrication of memristors[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2024, 6(3): 32008.

[8] Ji S B, Wan C J, Wang T, et al. Water-resistant conformal hybrid electrodes for aquatic endurable electrocardiographic monitoring [J]. Advanced Materials, 2020, 32(26): 2001496.

[9] Hao Y N, Yan Q Y, Liu H J, et al. A stretchable, breathable, and self-adhesive electronic skin with multimodal sensing capabilities for human-centered healthcare[J]. Advanced Functional Materials,

2023, 33(44): 2303881.

[10] Fojt J, Denková P, Brtnicky M, et al. Influence of poly-3-hydroxybutyrate micro-bioplastics and polyethylene terephthalate microplastics on the soil organic matter structure and soil water properties[J]. Environmental Science Technology, 2022, 56(15): 10732−10742.

[11] Cheng W K, Zhu Y, Jiang J Y, et al. Sustainable cellulose and its derivatives for promising biomedical applications[J]. Progress in Materials Science, 2023, 138: 101152.

[12] Zheng S H, Guo H T, Pan F, et al. Breathable, durable, flexible, and battery-free full action response electronic textiles toward simply achieving the function of human skin[J]. Nano Energy, 2024, 122: 109292.

[13] Deng Z K, Zhou G H, Fang T M, et al. The bidirectional regulation mechanism of NMMO concentration change on cellulose dissolution and regeneration[J]. Cellulose, 2023, 31(2): 1205−1222.

[14] Lin L Z, Yamaguchi H, Suzuki A. Dissolution of cellulose in the mixed solvent of [Bmim]Cl–DMAC and its application[J]. RSC Advances, 2013, 34(3): 14379.

[15] Zhou Y, Zhang X C, Yin D X, et al. The solution state and dissolution process of cellulose in ionic-liquid-based solvents with different hydrogen-bonding basicity and microstructures[J]. Green Chemistry, 2022, 24(9): 3824−3833.

[16] Li X, Li H C, Ling Z, et al. Room-temperature superbase-derived ionic liquids with facile synthesis and low viscosity: powerful solvents for cellulose dissolution by destroying the cellulose aggregate structure[J]. Macromolecules, 2020, 53(9): 3284−3295.

[17] 于川力, 王经逸, 贾红兵, 等. 静电纺丝的应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(增刊 1): 50−55.
Yu C L, Wang J Y, Jia H B, et al. Application research of electrospinning[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(Suppl.1): 50−55.

[18] Meyers M A, Mckittrick J, Chen P Y. Structural biological materials critical mechanics-materials connections[J]. Science, 2013, 339: 773−779.

[19] Rajeev A, Natale G. Anisotropy and nanomechanics of cellulose nanocrystals/polyethylene glycol composite films[J]. Biomacromolecules, 2022, 23(4): 1592−1600.

[20] 李仁坤, 王习文. 石墨烯/MnO_2/纳米纤维素柔性电极材料的制备及其性能研究 [J]. 中国造纸, 2020, 39(10): 8−14.
Li R K, Wang X W. Preparation and properties of graphene/MnO_2/nanocellulose flexible electrode material[J]. China Pulp, 2020, 39(10): 8−14.

[21] Zhao Y, Zhang S, Yu T H, et al. Ultra-conformal skin electrodes with synergistically enhanced conductivity for long-time and low-motion artifact epidermal electrophysiology[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4880.

[22] Teng N, Ni J P, Chen H Z, et al. Initiating highly effective hydrolysis of regenerated cellulose by controlling transition of crystal form with sulfolane under microwave radiation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1507−1511.

[23] Cheng Y, Zhou Y, Wang R R, et al. An elastic and damage-tolerant dry epidermal patch with robust skin adhesion for bioelectronic interfacing[J]. ACS Nano, 2022, 16(11): 18608−18620.

[24] Wu H, Yang G G, Zhu K H, et al. Materials, devices, and systems of on-skin electrodes for electrophysiological monitoring and human-machine interfaces[J]. Advanced Science, 2021, 8(2): 2001938.

[25] Zhang L, Kumar K S, He H, et al. Fully organic compliant dry electrodes self-adhesive to skin for long-term motion-robust epidermal biopotential monitoring[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 4683.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 赵广杰）