

挤出3D打印用可拉伸导电复合材料的制备及性能调控

王瑞 商帅 李政豪 李红珂 张厚超 孙文正 杨建军 刘朝红 李鹏 黄友奇 兰红波 朱晓阳

Preparation and property modulation of stretchable conductive composites for extrusion 3D printing

WANG Rui, SHANG Shuai, LI Zhenghao, LI Hongke, ZHANG Houchao, SUN Wenzheng, YANG Jianjun, LIU Chaohong, LI Peng, HUANG Youqi, LAN Hongbo, ZHU Xiaoyang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240726.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光固化3D打印改性碳纤维/光敏树脂复合材料的制备与性能调控

Preparation and property regulation of modified carbon fiber/photocurable resin composite for UV-curing 3D printing
复合材料学报. 2022, 39(10): 4509–4517 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211109.001>

3D打印纤维增强复合材料工艺和力学性能研究进展

Recent advances in 3D printed fiber reinforced composites: Processing technique and mechanical performance
复合材料学报. 2022, 39(9): 4196–4212 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220530.003>

直写3D打印聚酰亚胺-氧化硅气凝胶复合材料

Direct-write 3D printing of polyimide-silica aerogel composites
复合材料学报. 2024, 41(4): 1879–1889 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230726.001>

3D打印连续碳纤维/聚醚酮酮复合材料工艺及其性能调控

Process and performance control of 3D printed continuous carbon fiber/poly(ether ketone ketone) composites
复合材料学报. 2023, 40(9): 5070–5084 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221215.002>

连续纤维增强3D打印复合材料工艺缺陷及其失效行为研究进展

Research progress on process defects and failure behaviors of continuous fiber-reinforced composite materials via 3D printing
复合材料学报. 2024, 41(9): 4478–4501 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240026.001>

3D打印连续纤维增强聚碳酸酯复合材料预浸丝制备与性能

Preparation and properties of 3D printing continuous fiber reinforced polycarbonate composite prepreg filaments
复合材料学报. 2023, 40(10): 5654–5665 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230213.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

挤出 3D 打印用可拉伸导电复合材料的制备及性能调控



分享本文

王瑞¹, 商帅¹, 李政豪¹, 李红珂^{*1}, 张厚超¹, 孙文正¹, 杨建军¹, 刘朝红²,
李鹏³, 黄友奇⁴, 兰红波¹, 朱晓阳^{*1}

(1. 青岛理工大学 山东省增材制造工程技术研究中心, 青岛 266520; 2. 歌尔股份有限公司中央研究院, 青岛 266100; 3. 上海无线电设备研究所, 上海 201109; 4. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100000)

摘要: 多层柔性 and 可拉伸电子因其在生物医疗、可穿戴设备、电子皮肤等领域具有较大的应用前景。然而, 适用于多层电子的拉伸导电材料存在导电性差、拉伸性低以及层间互联导线制造难等问题, 限制了多层柔性 and 可拉伸电子的进一步发展和应用。本文通过在纳米银颗粒 (AgNP)、多壁碳纳米管 (MWCNT) 和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 复合导电材料内灵活的添加二甘醇 (DEG) 助剂, 制备了一种适用于层间互联导线直接挤出 3D 打印的高导电可拉伸复合材料。受益于 DEG 的高沸点, 固化过程中导电复合材料中的 AgNP 能够有效聚集并析出表面, 从而提高导电性。溶剂良好的润湿性能平衡材料结构塌陷和 3D 打印机喷嘴堵塞的问题, 有利于层间互联导线的 3D 打印。同时, 大长径比的 MWCNT 在拉伸过程中能够稳定 AgNP 之间的电连接。最终制备的导电材料具备优异的导电性能 ($10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和拉伸性能 (在 40% 应变下循环拉伸 1 000 次以上), 并能基于材料挤出 3D 打印技术实现可拉伸层内互联导线、自支撑 3D 垂直互联导线以及 2.5D 弧形导线的打印。本文制造的拉伸复合浆料在柔性电加热以及柔性显示灯阵实现了良好的应用, 充分验证了可拉伸导电复合材料在柔性和可拉伸电子领域的应用前景, 为 3D 打印多层柔性和可拉伸电子的发展铺平了道路。

关键词: 可拉伸; 3D 打印; 复合材料; 层间互联导线; 多层柔性电子

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-1885-17

Preparation and property modulation of stretchable conductive composites for extrusion 3D printing

WANG Rui¹, SHANG Shuai¹, LI Zhenghao¹, LI Hongke^{*1}, ZHANG Houchao¹, SUN Wenzheng¹,
YANG Jianjun¹, LIU Chaozhong², LI Peng³, HUANG Youqi⁴, LAN Hongbo¹, ZHU Xiaoyang^{*1}

(1. Shandong Additive Manufacturing Engineering Technology Research Center, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2. Central Research Institute of Goertek Co., Ltd., Qingdao 266100, China; 3. Shanghai Radio Equipment Research Institute, Shanghai 201109, China; 4. China Building Materials Research Institute Co., Ltd., Beijing 100000, China)

Abstract: Multi-layer flexible and stretchable electronics have great potential in fields such as biomedicine, wearable devices, and electronic skin. However, the development and application of multi-layer flexible and stretchable electronics are hindered by issues such as poor conductivity, low stretchability, and difficulties in manufacturing interlayer interconnects. In this paper, a highly conductive stretchable composite material suitable for direct extrusion 3D printing of interlayer interconnecting wires was prepared by flexibly adding diethylene

收稿日期: 2024-04-26; 修回日期: 2024-07-13; 录用日期: 2024-07-22; 网络首发时间: 2024-07-30 08:52:43

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240726.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (52375348; 52175331); 山东省自然科学基金 (ZR2022ME014)

National Natural Science Foundation of China (52375348; 52175331); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2022ME014)

通信作者: 李红珂, 博士研究生, 研究方向为微纳尺度 3D 打印、复合微纳增材制造 E-mail: LHK1164072308@163.com;

朱晓阳, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为微纳 3D 打印、先进电子电路增材制造、印制电子, 光电子产品, 柔性电子 3D 打印制造等

E-mail: zhuxiaoyang@qut.edu.cn

引用格式: 王瑞, 商帅, 李政豪, 等. 挤出 3D 打印用可拉伸导电复合材料的制备及性能调控 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1885-1901.

WANG Rui, SHANG Shuai, LI Zhenghao, et al. Preparation and property modulation of stretchable conductive composites for extrusion 3D printing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1885-1901(in Chinese).

glycol (DEG) additives within the composite conductive materials of silver nanoparticles (AgNP), multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and polydimethylsiloxane (PDMS). Benefiting from the high melting point of DEG, the AgNP in the conductive composites can effectively aggregate and precipitate out of the surface during the curing process, thus improving the electrical conductivity. The good solvent wettability balances the issues of material structure collapse and 3D printer nozzle clogging, facilitating the 3D printing of interlayer interconnects. Meanwhile, the large aspect ratio of MWCNT can stabilize the electrical connection between AgNP during the stretching process. The resulting conductive material exhibits excellent conductivity ($10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and stretchability (Cycling over 1 000 times at 40% strain), which can achieve the printing of stretchable intralayer interconnects, self-supporting 3D vertical interconnects, and 2.5D curved interconnects based on material extrusion 3D printing technology. The stretchable composite paste developed in this study demonstrates good performance in flexible electrothermal heating and flexible display arrays, confirming the promising application prospects of stretchable conductive composite materials in the field of flexible and stretchable electronics, paving the way for the development of 3D printed multi-layer flexible and stretchable electronics.

Keywords: stretchable; 3D printing; composites; interlayer interconnecting wires; multilayer flexible electronics

柔性电子在生物医疗^[1-3]、电子皮肤^[4-6]、可穿戴设备^[7-9]以及柔性显示^[10-12]等前沿领域展现出巨大的发展潜力。其中,拉伸电子已成为柔性电子领域的研究热点,随着功能日益复杂拉伸电子产品的市场需求不断增长,拉伸电子的发展从单层大面积向多层高密度转变,有利于多功能小型化器件的制造。但多层拉伸电子层间互联导线的制造以及层与层之间堆叠的异质异构界面结合问题仍存在挑战。

多层拉伸电子涉及层间互联导线制造和逐层组装。传统的层间互联导线普遍采用激光蚀刻钻孔或预留孔等方式制造互联通道,然后在通道内填充导电材料的方法^[13-14]。然而,这类方法涉及通孔制造、材料填充以及封装等多个步骤,工艺复杂。激光蚀刻过程的高温和化学环境不可避免的会损坏柔性基底。同时,逐层组装也存在层间界面结合稳定和对准精度的问题。3D打印为多功能集成制造提供了更多的多功能性和更简化的工艺流程,可实现层间互联导线的直接打印和介电层的同步堆叠,极大地改善了多层拉伸电子制造工艺复杂和材料浪费问题,提供了层与层之间的稳健连接。

然而,适用于3D打印的导电材料需具备适宜的流变行为,研究人员针对3D打印拉伸电子开发了一系列创新的拉伸导电材料,主要包括碳基材料、液态金属、导电聚合物和导电复合材料等^[15-19]。其中,碳基材料、导电聚合物及凝胶具备优异的生物相容性和拉伸性,但导电性较差^[15,20]。液态金属因其高电导率和拉伸性成为拉伸电子领域应用较多的导电材料,但液态金属表面张力限

制了液态金属直接用于3D打印,需要进行改性处理^[21]。同时,材料泄露问题也影响器件稳定性。可拉伸导电复合材料,作为一种结合本征柔性/可拉伸功能微纳米材料与有机材料的创新材料,由可拉伸的基体和导电网络共同构成,展现出出色的形变适应性^[22-23]。这一特性不仅满足了柔性电子领域对柔韧性和可拉伸性的严苛要求,也为其在多领域的应用扩展提供了可能。然而,复杂的运动如往复的拉伸、弯曲和扭曲,以及刮擦、冲击等环境因素对导电复合材料的性能和结构稳定性提出了更高要求。

除考虑导电和拉伸性外,适用于多层拉伸电子的导电浆料还需具备构建3D结构的能力,当前大部分浆料仅限于将材料沉积在二维(2D)平面,需要模具支撑来形成3D几何形状。利用导电材料直接打印自支撑3D结构是具有挑战性的,需平衡防止结构塌陷和材料挤出时喷嘴堵塞的流变性问题。因此,开发兼具高导电性、可拉伸性及适用于直接成形层间互联导线的可拉伸导电复合材料已成为可拉伸电子领域亟待解决的关键问题。

本文提出了一种适用于层间互联导线直接打印的高导电可拉伸复合材料,通过将多壁碳纳米管(MWCNT)、纳米银颗粒(AgNP)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和不混融的二甘醇溶剂(DEG)混合,可打印的导电复合材料在具备高性能的同时能实现自支撑3D结构打印。通过对材料组分以及溶剂含量进行表征以调控导电复合材料的导电性、黏度、黏附力以及流变性等参数,从而更好的适配3D打印工艺,实现层间互联导线的稳定打印。并对打印的层内互联导线、垂直互联导线以及弧

形导线等进行探究,结合多材料 3D 打印技术,验证了可拉伸导电复合材料在柔性电加热、柔性显示等领域的应用。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

纳米银颗粒 (500 nm, 99.9%) 购自宁波金雷纳米材料科技有限公司,多壁碳纳米管 (MWCNT, 99%, 管长 15~30 nm, 管径 3~15 nm) 购自深圳穗衡石墨烯科技有限公司,四氢呋喃 (THF, 99%) 和二甘醇 (DEG, 99%) 购自上海麦克林生化科技有限公司,聚二甲基硅氧烷 (Sylgard 184) 购自美国道康宁公司。

1.2 可拉伸导电复合材料制备

将 4 g AgNP 分散到 THF 溶液中,设置超声分散仪 (SM-1000C, 南京舜码仪器设备有限公司) 的功率比为 60%,超声 1 h 后,将 10 mg MWCNT 加入分散后的溶液中,继续超声 1 h。随后,在分散后的溶液中加入 0.9 g PDMS 前驱体,利用搅拌器将二者充分搅拌混合。其中,搅拌过程分为两个阶段,第一阶段搅拌器转速为 1 000 r/min,搅拌时间为 10 min,第二阶段搅拌器转速为 400 r/min,搅拌时间为 5~6 h。搅拌结束后,将混合物放置在通风口处,在室温下自然蒸发 THF 溶液过夜,保证材料完全干燥。打印前,依次加入 90 mg 的 PDMS 固化剂和适量的 THF 分散剂,在转速 1 000 r/min 下充分搅拌混合 5 min,以获得稀释后的浆料;最后,加入一定量的 DEG (或乙二醇) 制备可拉伸的导电复合材料。可拉伸导电复合材料打印前详细质量分数见表 1。

表 1 导电复合材料各组分配比

Table 1 Distribution ratios for each group of conductive composites

Material	Mass fraction/wt%
AgNP	71.30
MWCNT	0.18
PDMS	17.82
THF	7.10
DEG	3.60

Notes: AgNP—Silver nanoparticles; MWCNT—Multi-walled carbon nanotubes; PDMS—Polydimethylsiloxane; THF—Tetrahydrofuran solvent; DEG—Diethylene glycol solvent.

1.3 性能测试

采用 MERLIN Compact 扫描电子显微镜 (配备能量色散 X 射线能谱分析仪, EDS) 观察样品的微

观结构和形貌,并对导线结构内表面进行元素分析。采用光学显微镜 (DSX510, OLYMPUS) 表征打印导线的线宽和形貌。采用多功能数字四探针测试仪 (ST2258C, 苏州晶格电子有限公司) 对样件电阻率或方阻进行测量,用于测试的样件成型尺寸为 3 cm×1 cm×0.15 mm。采用百格测试法表征导电复合材料与基底的黏附力。采用奥地利 Anton Paar 公司的 MCR302 型流变仪,并选用 PP50 型号的试子进行流变特性测试。采用德国耐驰公司的热重分析仪 (STA449F3) 获取特定物质分解温度的曲线图。采用实验室自制拉伸试验机测试导电复合材料力学性能。

2 结果与讨论

2.1 可拉伸导电复合材料导电机制与结构表征

可拉伸导电复合材料内部由高导电性的 AgNP 与增强银渗流的辅助填料 MWCNT 共同构成导电通路,二者均匀地分散在作为粘结剂的弹性体衬底 PDMS 中。PDMS 弹性体衬底显著提高了弹性导体的可拉伸性,而 MWCNT 则增强了弹性体基体的韧性,有效减少裂纹的产生,从而进一步提升了导体的拉伸性能。通过添加碳纳米管,可以增强 AgNP 填料之间的吸引力,改变它们的分散形态^[24]。本文采用的 MWCNT 管长为 15~30 μm,而 AgNP 颗粒粒径仅为 500 nm,具有长径比的 MWCNT 能提供 AgNP 颗粒之间更多的导电路径,从而在一定程度上促进颗粒之间的渗流,但过高的 MWCNT 含量也会阻碍银颗粒之间的导电。这是由于 MWCNT 具有较大的长径比,当 MWCNT 比例过高时, MWCNT 易团聚,导致渗逾网络减少,电导率降低,同时, MWCNT 团聚也会导致打印过程中喷头堵塞。此外,少量的 DEG 作为助剂,其作用主要体现在两个方面:一方面,它具有一定的润湿性,可以防止喷嘴堵塞。受导电颗粒大小、分散程度等内外部因素的影响,当向浆料施加剪切应力时,材料因黏性耗散导致剪切刚度和损耗系数过大不利于印刷^[25-26],进而造成 AgNP 发生不可逆团聚,引发喷头堵塞的问题。此外,溶剂的挥发性会导致长时间存放的浆料流动性降低。DEG 作为助剂在浆料受到剪切应力时,分散的 DEG 液滴会接触到其他液滴或银颗粒,从而改变自身的形状,拉伸表面。由于 DEG 和 PDMS 之间的界面张力,界面的拉伸储存了能量,使油墨具有弹性,从而极大地增加了储能模量和屈服

应力。增加材料弹性，并显著提高储存模量和屈服应力。由于该助剂具有不混溶及在室温下不挥发 (DEG 沸点>200℃) 的特性，因此，DEG 呈液态均匀分布在材料内部，打印过程中能确保浆料的稳定性，并有效润湿喷嘴内壁。另一方面，固化前，AgNP 随机分布在致密的 PDMS 基体中。通过高温烧结固化导电复合材料，导电复合材料中的 AgNP 间距因高温固化引发的弹性体收缩和溶剂挥发而缩小，相互接触实现导电。而添加了助剂 DEG 后，在固化过程中，分散的 DEG 汽化导致银颗粒重新定位。随着 DEG 的充分蒸发，AgNP

高度集中在微孔表面，从而形成了更多坚固的导电途径，显著提高了导电性能。图 1(a)、图 1(b) 展示了可拉伸导电复合材料的材料内部形态示意图和渗流形态示意图。对于形成的微型孔洞，通过观察导电复合材料固化后内部截面的微观形貌 (图 1(c)~1(f))，可以清晰地看到多个微孔，其中 MWCNT 与 AgNP 紧密接触并缠绕在一起，表面 Ag 和 Si 的 EDS 图像分析进一步证实了孔洞的存在 (图 1(g))。

图 2(a) 对比了添加 DEG 与未添加 DEG 的两种导电复合材料的表面微观形貌，其中，两种导

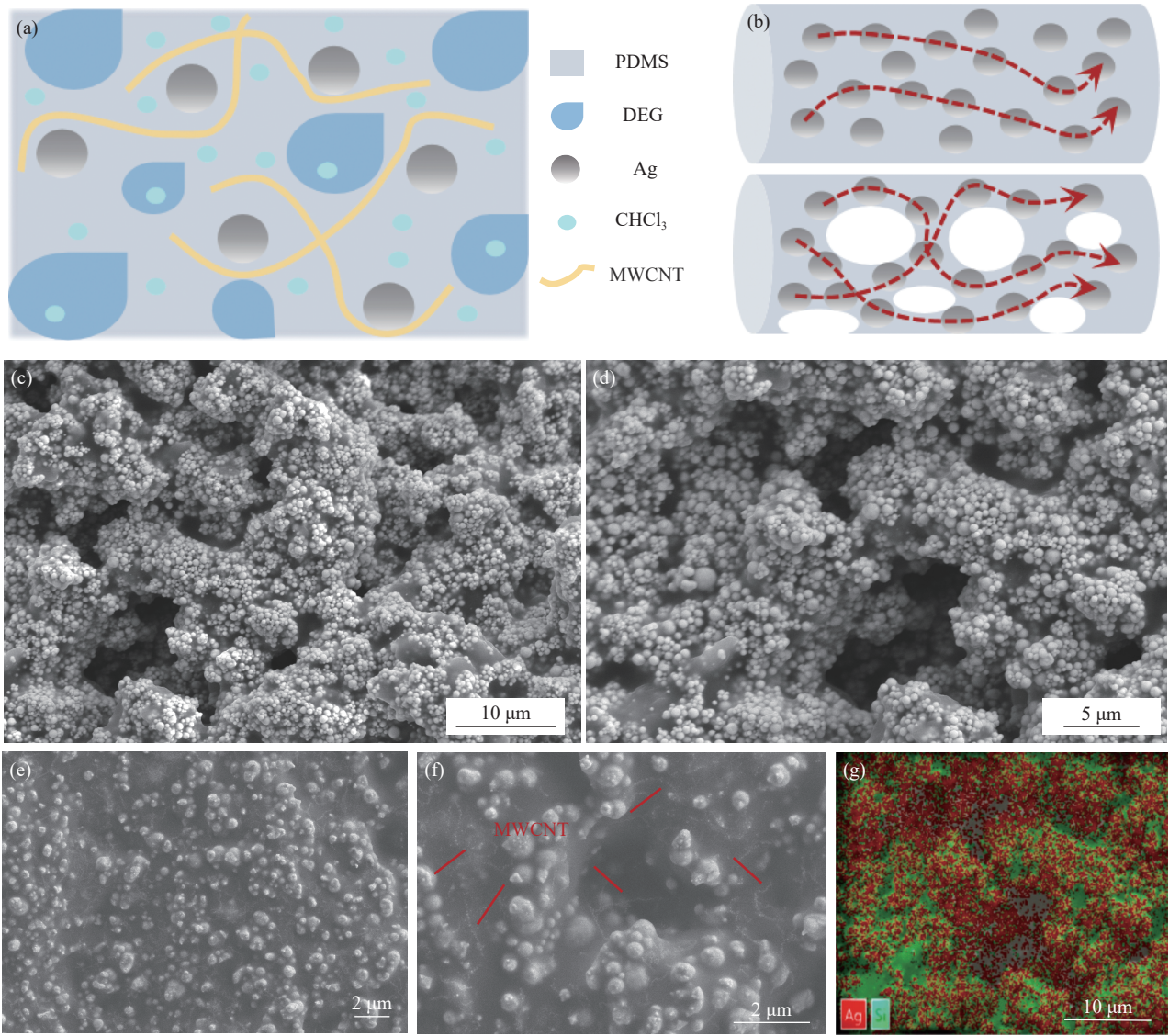


图 1 可拉伸导电复合材料的材料: (a) 内部形态示意图; (b) 渗流形态示意图; ((c), (d)) 微观形貌电镜图; ((e), (f)) 多壁碳纳米管 (MWCNT) 分布电镜图; (g) 元素分析

Fig. 1 Materials of stretchable conductive composites: (a) Schematic internal morphology; (b) Schematic percolation morphology; ((c), (d)) Electron microscopy of the micromorphology; ((e), (f)) Electron microscopy of the distribution of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT); (g) Elemental analyses

电复合材料的 AgNP 和 MWCNT 含量保持一致。SEM 图像显示了两种导电复合材料固化前和固化后微观形貌上的明显差异,在添加助剂的导电复合材料中,固化后的银颗粒能析出表面且均匀地分散在 PDMS 基体中,而未添加助剂的导电复合材料表面固化前后银颗粒均随机分布在 PDMS 内且银颗粒数量较少。EDS 显示表明,尽管两种导电复合材料除助剂外其他组分含量相同,但添加助剂的导电复合材料固化后表面银质量分数要高于未添加助剂的导电复合材料,且差值为 26wt%,如图 2(b),进一步说明含助剂的导电复合材料较于未加助剂导电复合材料的导电性能会提高。这是由于助剂固化后因汽化挥发形成孔洞,在助剂蒸发完全后,可移动的 Ag 颗粒聚集在孔洞的周围,形成银颗粒局部化高含量的区域,从而增强了导电性能。

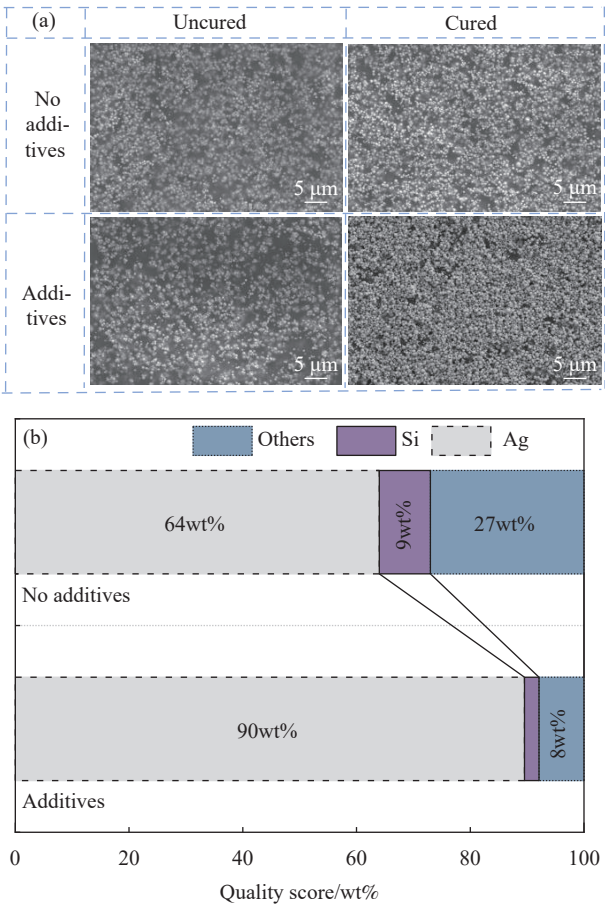


图 2 (a) 可拉伸导电复合材料固化前后表面的微观形貌变化图; (b) 可拉伸导电复合材料添加二甘醇 (DEG) 前后表面的组分质量分数比例

Fig. 2 (a) Micro-morphological changes of the surface of stretchable conductive composites before and after curing; (b) Component mass fraction ratio of the surface of stretchable conductive composites before and after addition of diethylene glycol (DEG)

2.2 可拉伸导电复合材料导电性能调控

导电填料的含量决定了可拉伸导电复合材料的电导率,图 3 描述了不同 AgNP 含量 (2.5、3、4、5、6 g) 下可拉伸导电复合材料的电导率变化。导电复合材料均匀涂敷在 PDMS 衬底上,确保成型的尺寸为 3 cm×1 cm×0.15 mm。为了准确评估各薄膜的导电性能,采用四探针电阻测试仪对薄膜的电阻率进行了系统测试。由图中可以看出,可拉伸导电复合材料的电导率随着 AgNP 含量的增加而逐渐增大。特别地,当 AgNP 含量在 2.5 g 至 3 g 的范围内时,导电复合材料的电导率出现了显著的提升。然而,当 AgNP 含量进一步增加至 4 g 至 6 g 范围内时,电导率的增加趋势趋于饱和。

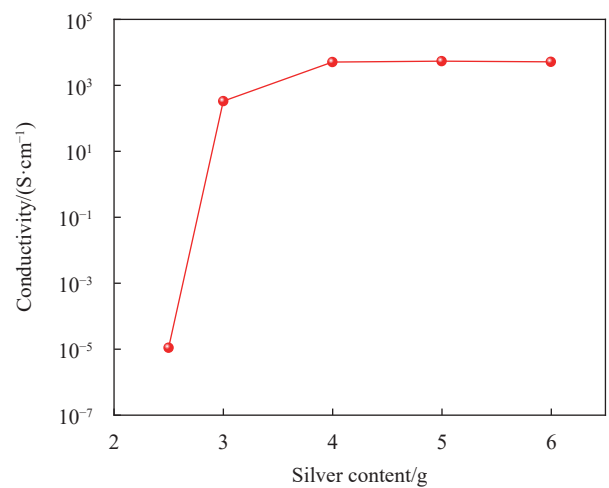


图 3 纳米银颗粒 (AgNP) 含量对可拉伸导电复合材料导电性能的影响

Fig. 3 Influence of silver nanoparticles (AgNP) content on the electrical conductivity of stretchable conductive composites

图 4 为不同 AgNP 含量的导电材料 SEM 图像,从微观角度分析,当 AgNP 含量较低时,其在材料内部的分布密度相对稀疏,使得银颗粒之间难以形成有效的连接,导致形成导电通路变得困难,因此导电能力较弱。随着 AgNP 含量的增加,导电复合材料在单位面积内的 AgNP 密度相应增加。促使 AgNP 之间紧密接触,从而增大了电导率。这种变化直接反映在电导率的提升上。然而,超过一定量后,AgNP 之间的接触达到过饱和状态,甚至可能出现 AgNP 团聚现象,这会降低电导率,同时影响材料的打印稳定性和拉伸性。因此,合理调控 AgNP 含量对可拉伸导电复合材料的导电性和拉伸性尤为重要。

图 5 展示了当 AgNP 含量为 4 g 的条件下,不同 DEG 含量对可拉伸导电复合材料及印刷导电图

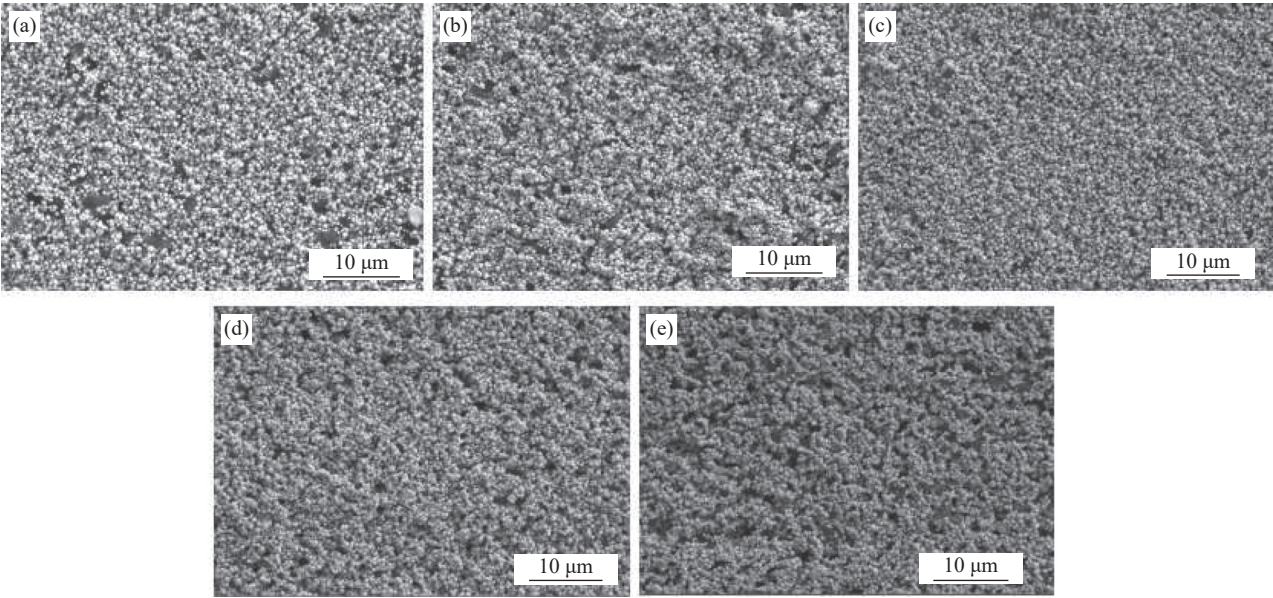


图4 不同 AgNP 含量导电薄膜 SEM 图像: (a) 2.5 g; (b) 3 g; (c) 4 g; (d) 5 g; (e) 6 g

Fig. 4 SEM images of conductive films with different AgNP contents: (a) 2.5 g; (b) 3 g; (c) 4 g; (d) 5 g; (e) 6 g

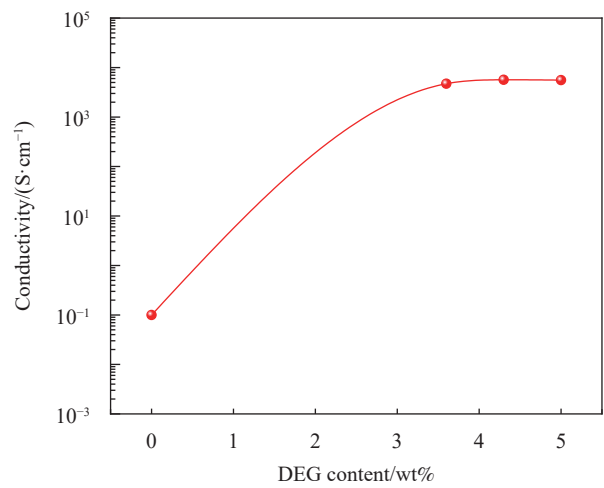


图5 DEG 含量对可拉伸导电复合材料导电性能的影响

Fig. 5 Influence of DEG content on the electrical conductivity of stretchable conductive composites

案导电性能的影响。从图中可以看出，随着 DEG 含量的增加，导电复合材料的导电能力逐渐增强。当 DEG 添加量从 0wt% 增加到 3.6wt% 时，导电复合材料的导电能力得到了显著提升，电导率提升了近 5 个数量级。然而，随着 DEG 含量的进一步增加，其对导电复合材料电导率的影响逐渐减弱，电导率变化幅度趋于平稳。值得注意的是，若助剂含量过高，其润湿性可能会导致自支撑结构坍塌，同时会延长导电复合材料固化时间。因此，优选 DEG 含量为 3.6wt% 的可拉伸导电复合材料。这一含量在提高打印结构完整性的同时，不会对

印刷性能产生负面影响，从而实现了导电性能与印刷性能的平衡。

2.3 可拉伸导电复合材料黏度和黏附力分析

为了探究不同银粉含量对导电复合材料的黏度以及和 PDMS 基底之间黏附力的影响，设置了 5 组不同含量的控制变量试验。本文遵循标准 ASTM D3359—97^[27] 中的百格测试规定，以表征导电复合材料与 PDMS 基底的黏附力。如表 2 所示，随着 AgNP 含量的增加，导电复合材料的黏附力呈现出逐渐下降的趋势，从初始的 5 B 降至最终的 0 B。特别是在银粉质量介于 4 g 到 6 g 的范围内，黏附力的变化幅度尤为显著。

表 2 不同 AgNP 含量的可拉伸导电复合材料黏附力

Table 2 Adhesion of stretchable conductive composites with different AgNP contents

AgNP content/g	Adhesion/B
2.5	5
3	5
4	5
5	2
6	0

图 6(a) 描述了 AgNP 含量分别为 3、4、5 g 时的导电复合材料黏度测试结果。实验结果表明，随着 AgNP 含量的增加，导电复合材料的黏度呈现出持续上升的趋势，当 AgNP 含量达到 5 g 时，黏度值达 10⁴ mPa·s。为了进一步分析导电复合材料的流动特性，观察了 AgNP 含量为 4 g 时的导电

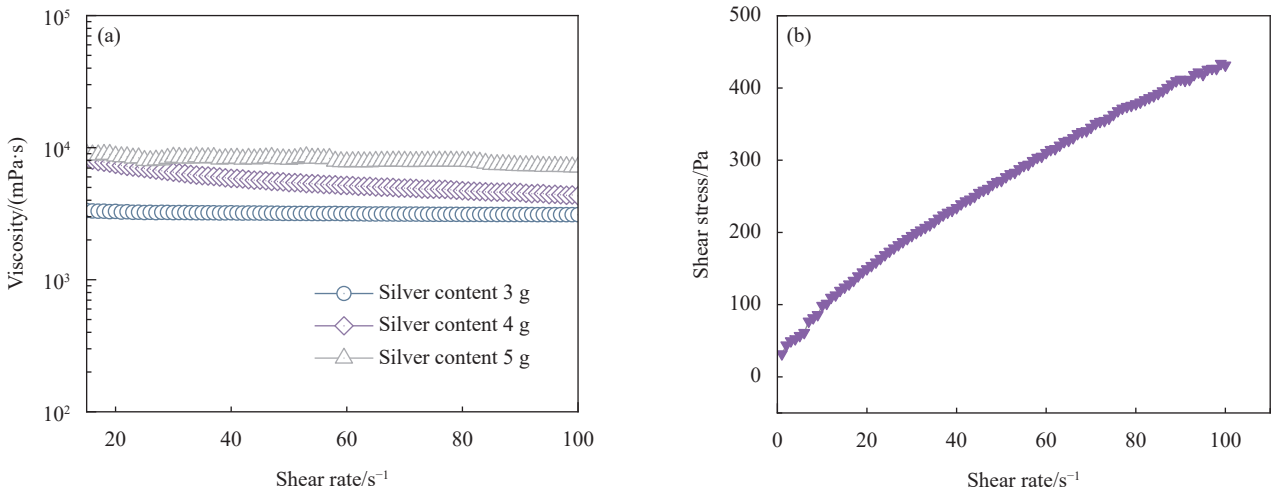


图 6 AgNP 含量对可拉伸导电复合材料流变性能的影响：(a) 黏度曲线；(b) 流动曲线

Fig. 6 Influence of AgNP content on the rheological properties of stretchable conductive composites: (a) Viscosity profile; (b) Flow profile

复合材料的流动曲线，如图 6(b) 所示。结合黏度曲线，可以发现所研究的可拉伸导电复合材料表现出非牛顿流体的流动行为^[28-29]，其剪切应力随着剪切速率的提升而呈现出先快后慢的增大趋势，且黏度值随着剪切速率的增加而逐渐减小，具有剪切变稀特性。

对不同 MWCNT 含量的导电复合材料进行黏度和黏附力分析，如表 3 和图 7 所示。实验数据表明，导电薄膜的黏附力始终保持在 5 B 的水平，说明 MWCNT 含量的变化对黏附力的影响并不显著。值得注意的是，随着 MWCNT 含量的增加，导电复合材料的黏度呈现出上升的趋势，这表明 MWCNT 的加入会提高导电复合材料的黏度。综合考虑，优选 10 mg 作为可拉伸导电复合材料内的碳纳米管含量。这一选择旨在确保导电复合材料在保持较好导电性的同时，具有适宜的黏度和黏附力，从而满足实际应用的需求。

表 3 不同 MWCNT 含量导电复合材料的黏附力

Table 3 Adhesion of conductive composites with different MWCNT contents			
MWCNT content/mg	0	10	20
Adhesion/B	5	5	5

在导电复合材料中，DEG 溶剂作为主要的有机助剂，其添加量对导电复合材料的黏度具有显著影响。本实验分别向导电复合材料中添加了 0wt%、3.6wt%、4.3wt%、5.0wt% 的 DEG 溶剂，并测试了各样品的黏度。如图 8 所示，随着 DEG 溶剂含量的增加，导电复合材料的黏度呈现上升趋势，增加了一个数量级。这一现象归因于 DEG 溶剂在导电复合材料中的增稠作用，其含量的增加导致导电复合材料内部结构的改变，从而提高了黏度。

势，增加了一个数量级。这一现象归因于 DEG 溶剂在导电复合材料中的增稠作用，其含量的增加导致导电复合材料内部结构的改变，从而提高了黏度。

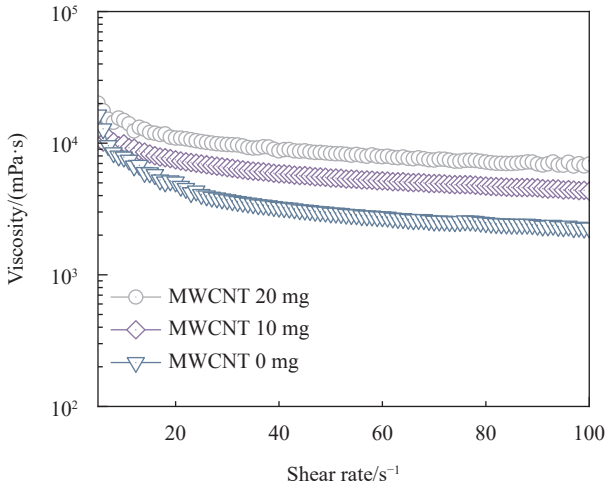


图 7 MWCNT 含量对可拉伸导电复合材料黏度的影响

Fig. 7 Influence of MWCNT content on the viscosity of stretchable conductive composites

导电复合材料中的有机溶剂主要为 THF，它起到分散剂的作用。THF 溶剂具有很强的溶解能力，能够有效地改变导电复合材料的内部结构和流动状态。因此，当需要实现高分辨率的导线打印且不需要具备自支撑 3D 微结构的能力时，可以通过增加 THF 溶剂的含量以降低导电复合材料的黏度，从而满足打印或印刷要求，实验结果表明，随着 THF 溶剂含量的提高，导电复合材料的黏度会相应下降，如图 9 所示，这一趋势表明 THF 溶剂对导电复合材料的流动性具有调节作用。

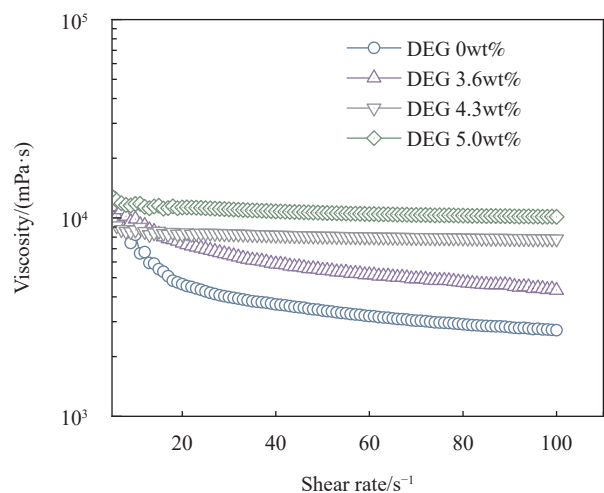


图8 DEG含量对可拉伸导电复合材料黏度的影响

Fig. 8 Influence of DEG content on the viscosity of stretchable conductive composites

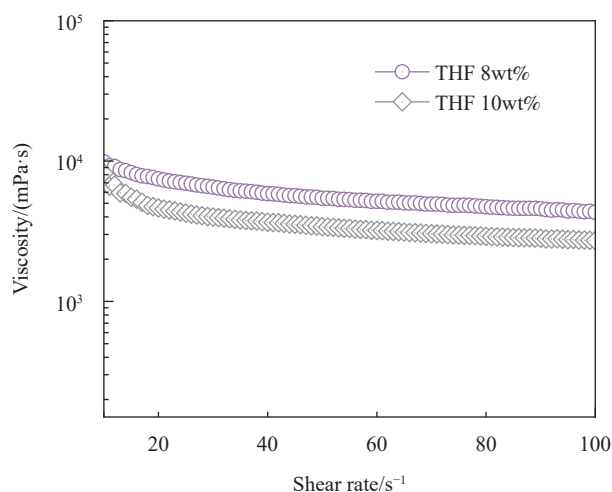


图9 四氢呋喃(THF)含量对可拉伸导电复合材料黏度的影响

Fig. 9 Influence of tetrahydrofuran (THF) content on the viscosity of stretchable conductive composites

2.4 可拉伸导电复合材料导电化处理分析

烧结固化是导电复合材料制备过程中的一个重要环节,通常,导电复合材料由于内部溶剂较多的原因,不经烧结固化不具备导电性或导电性较差^[30-31]。因此,选择合适的温度和烧结时间对导电复合材料导电性提升至关重要,能够触发弹性体衬底的交联反应,加速助剂和分散剂的挥发。同时,在热和电的作用下,导电粒子产生流动并相互接触,从而提高导电复合材料的导电性。为了深入研究导电复合材料随温度变化的热分解过程,对导电复合材料进行了热重分析,实验结果如图10所示。

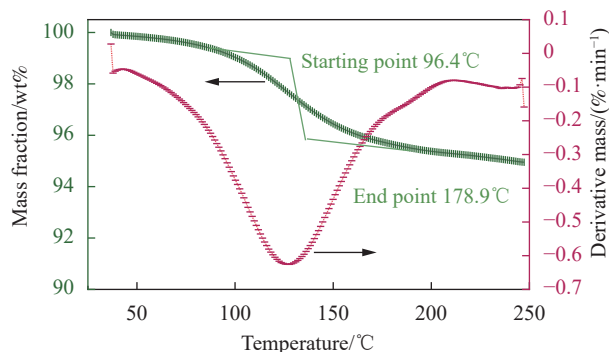


图10 可拉伸导电复合材料热重分析

Fig. 10 Thermogravimetric analysis of stretchable conductive composites

实验过程中,以10°C/min的升温速率将温度从30°C逐渐升高至250°C,以观察导电复合材料各组分的热分解行为。随着温度升高,导电复合材料的质量逐渐减小。当温度达到96.4°C时,由于有机溶剂的快速挥发,导电复合材料的质量显著下降。在温度达178.9°C后,导电复合材料质量的变化速率开始趋于平缓。结果表明,可拉伸导电复合材料的最佳固化温度范围在100~200°C之间。

为研究固化温度和时间对导电复合材料导电性能的影响,以AgNP含量71.3wt%的可拉伸导电复合材料为研究对象。制备多个相同尺寸(3 mm×1 mm×0.15 mm)的长方体薄膜,在不同温度(140、160、180、200°C)下进行固化处理。每个温度条件下放置4个薄膜样品,并使用四探针测试仪每30 min记录一次各位置的电阻率,最后取平均值以获得准确数据。结果如图11所示,固化温度为140°C时薄膜不导电。随着温度从160°C到180°C的提高,电导率从 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提高到近 $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,但提升速度较为缓慢,当固化温度达到200°C后,溶剂蒸发较快,在固化1 h后电导率提升到超过 $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,固化2 h后稳定在近 $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,因此,可选200°C作为导电复合材料的烧结固化温度。

固化时间同样对导电复合材料的导电性起着重要的作用。时间过短导致溶剂和助剂未完全挥发,交联反应不完全,导致导电性能下降。时间过长则导致银膜脆化、黏附力减弱,影响整体性能。结合固化温度曲线,200°C下固化2 h被确定为最佳固化条件。

图12为后退火处理对可拉伸导电复合材料拉伸性的影响,结果显示,未经退火处理的样品缺乏拉伸性,而经过退火处理的样品则能够同时保持导电性和拉伸性。未经退火处理的导线失去拉

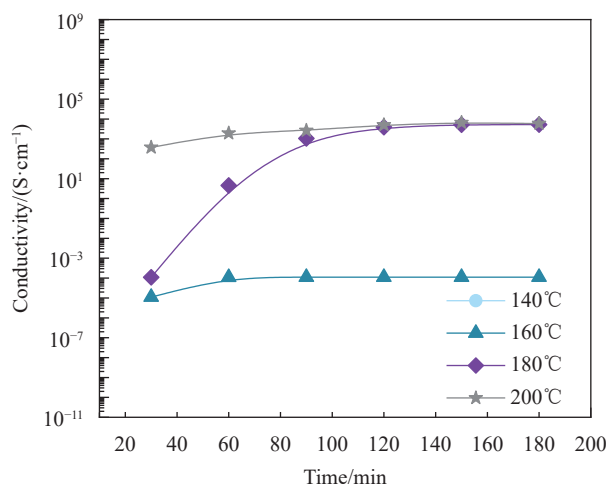


图 11 固化温度和固化时间对导电复合材料的导电性能的影响
Fig. 11 Influence of curing temperature and curing time on the electrical conductivity of conductive composites

伸性的原因可以解释为：在一定固化时间后，导电复合材料表面的硅原子存在未配对的电子，形成未饱和键，即悬挂键。后退火的主要目的在于实现 PDMS 弹性体表面悬挂键的完全交联。

如图 12(a) 和图 12(b) 所示，在拉伸过程中，未经退火处理的导线发生明显的断裂和脱离，而经过退火处理后的导线保持良好状态。直接封装方法为固化后的导电复合材料提供了拉伸性，封装材料可选择 PDMS 柔性基体或含有硅原子的弹性体，以消除悬挂键。图 12(c) 和图 12(d) 展示了经过退火处理后的导线(直线和蛇形曲线)在拉伸状态下的形貌。从图中可以看出，即使在应变状态下，导线的形貌依然保持良好，并且与衬底的结合力强大。这表明通过合适的封装材料和工艺，可以有效提高导电复合材料的拉伸性能和稳定性。

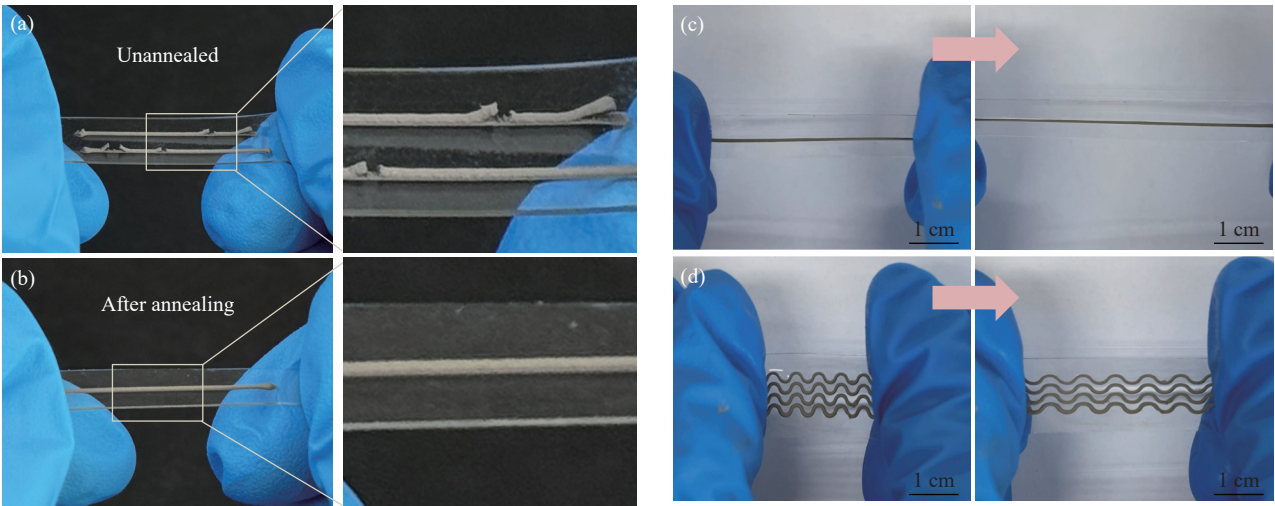


图 12 可拉伸导电复合材料拉伸性能对比：(a) 未退火；(b) 退火后；(c) 直线拉伸效果；(d) 蛇形曲线拉伸效果
Fig. 12 Comparison of tensile properties of stretchable conductive composites: (a) Unannealed; (b) After annealing; (c) Straight line tensile effect; (d) Serpentine curve tensile effect

2.5 可拉伸导电复合材料力学性能分析

柔性及可拉伸电子的电介质材料和导电材料需要具备优异的抗疲劳性和光电稳定性，以适应复杂的机械变形。实验采用了 PDMS 作为柔性基底，对可拉伸纳米导电复合材料在单轴弯折和拉伸应变下的电阻变化 ($\Delta R/R_0$) 进行了研究。通过 500 次弯折(弯曲半径为 6.25 mm)和 1 000 次拉伸疲劳测试，详细记录了导线在拉伸和弯曲过程中的电阻变化情况。

图 13(a) 和图 13(b) 展示了经过多次循环弯折后样件的电阻变化，可以看出，打印的导线电阻

未发生明显变化，但相对电阻变化值呈现逐渐下降的趋势。这是由于 PDMS 弹性体材料自身粘弹性导致。充分证明了导线在弯折过程中具有良好的稳定性。图 13(c) 描述了样件在 20% 和 40% 应变下循环拉伸的电阻变化情况。结果表明，导线在循环承受 20% 和 40% 拉伸应变下的电阻变化率均不超过 0.75%。图 13(d) 选取了两种应变下 500~600 次循环过程中的电阻变化曲线，从图中可以看出，导线在拉伸循环后能够及时恢复到初始状态，显示出可拉伸导电复合材料良好的可恢复性以及柔性电子领域的应用前景。

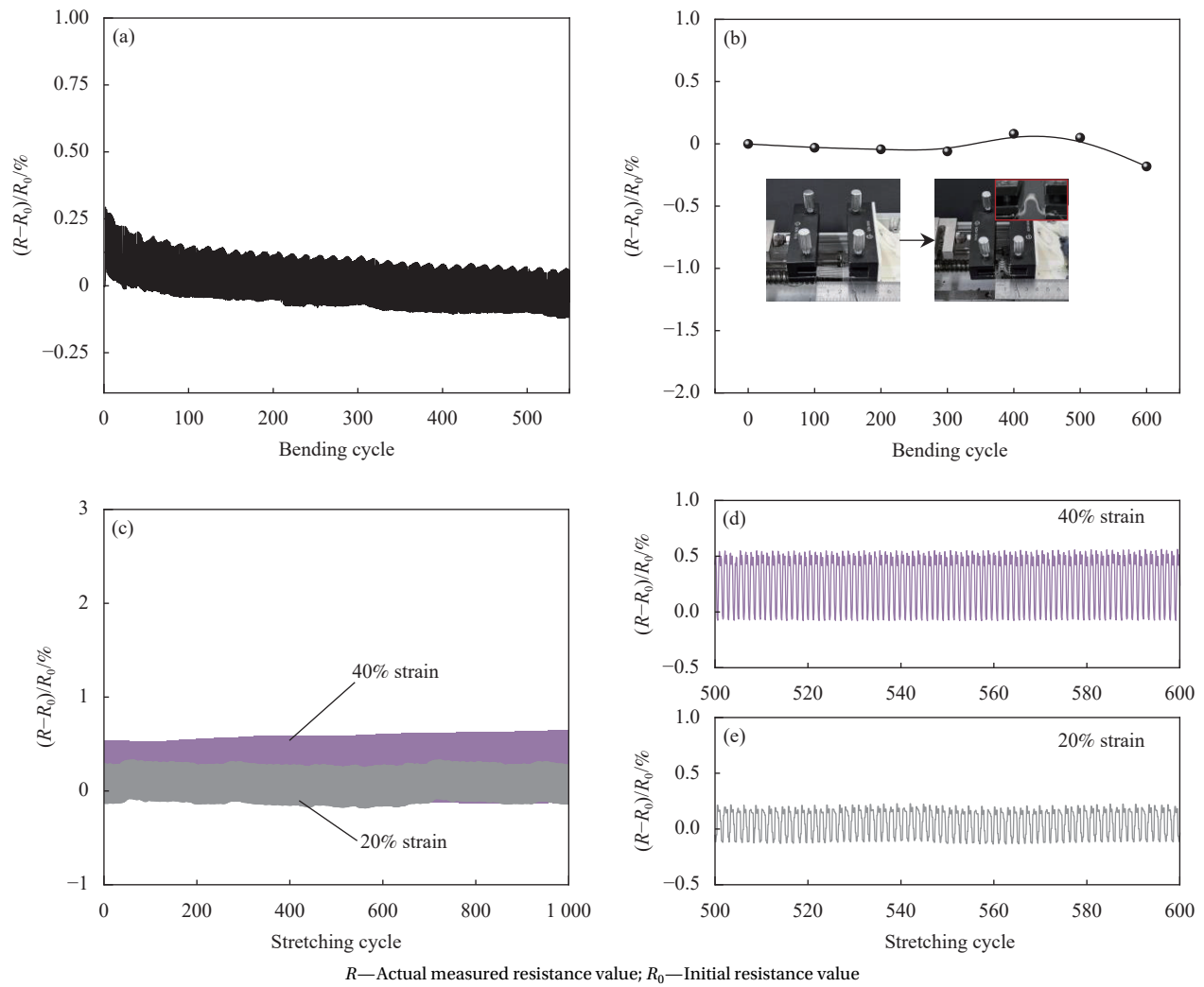


图 13 可拉伸导电复合材料打印的层间互联导线拉伸和弯曲性能测试

Fig. 13 Tensile bending performance test of interlayer interconnecting wires printed from stretchable conductive composites

2.6 可拉伸导电复合材料层内互联打印性能分析

导线的线宽和形貌一致性对柔性电子器件的光电性能和电气连接稳定性至关重要。因此，有必要系统研究直接挤出 3D 打印工艺参数(如打印速度、打印气压和打印喷头内径大小等)对导线性能的影响。图 14 设置打印平台温度为 20℃，喷头内径为 0.5 mm。描述了当打印速度在 0.5 mm/s 至 3.5 mm/s 范围内变化时不同打印气压对层内互联导线线宽的影响，其中，打印气压的范围设定为 0.15 MPa 至 0.4 MPa(超出范围无法成线)。在其他参数保持不变的情况下，随着打印速度的增加，层内互联导线的线宽呈现下降趋势。这是由于随着打印速度的提高，喷嘴处的材料受到牵引作用而产生拖拽力，导致导线变细。然而，当打印速度过大时，导线的边缘粗糙度会加剧，导致打印过程不连续。因此，在优化柔性电子器件打印工

艺参数时需平衡打印速度和导线质量之间的关系。

打印气压的调节直接影响了单位时间内打印喷头挤出的材料体积。当打印气压过低时，由于出料体积较小，材料无法充分沉积，导致打印不连续，层内导线形貌一致性较差，影响整体打印质量。进一步研究表明，当唯一变量为打印气压时，气压增大会导致层内导线线宽的增加。随着打印气压的增加，单位时间内打印喷头挤出的材料体积增加，从而导致导线线宽的增加。图 15 展示了在 0.15 MPa 至 0.40 MPa 打印气压范围内，导线线宽的变化趋势。

在打印气压为 0.3 MPa 条件下，图 15 插图研究了打印速度在 0.5 mm/s 至 5.5 mm/s 范围内层内导线线宽的变化。实验结果显示，随着打印速度的增加，导线线宽由 1 075 μm 减小至 412 μm。值得注意的是，即使在较小的线宽下，打印过程仍

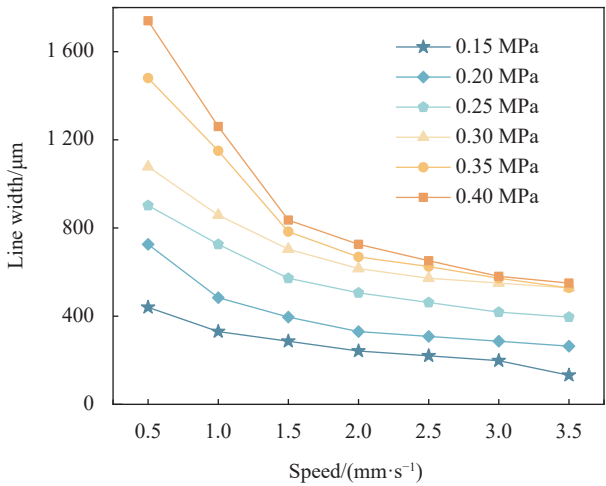


图 14 打印速度对打印层内互联导线线宽的影响规律

Fig. 14 Influence of printing speed on the line width of interconnecting wires in the printing layer

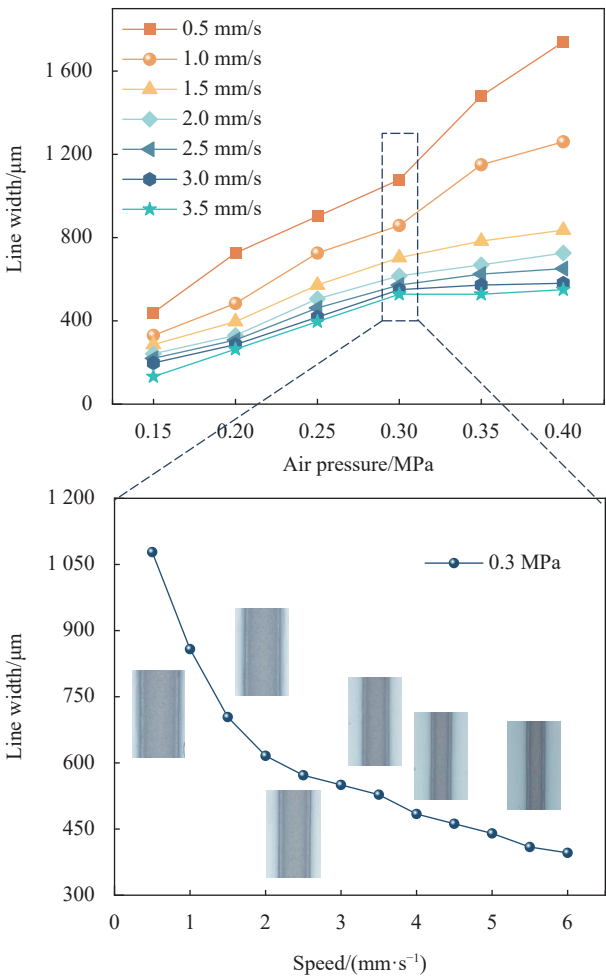


图 15 打印气压对打印层内互联导线线宽的影响规律

Fig. 15 Influence of printing air pressure on the line width of interconnecting wires in the printing layer

能保持连续稳定，形成具有良好形貌的层内导线，同时分辨率逐渐提高。这一发现对于优化打印工

艺参数、提升柔性电子器件性能具有重要意义。打印喷头的内径大小对单位时间内挤出的导电复合材料体积量具有显著影响。在设定打印气压为 0.2 MPa、打印速度为 2 mm/s 的条件下，仅调整打印喷头的内径大小 (范围在 0.1 mm 至 0.5 mm 之间)，通过实验测试了层内互联导线线宽的变化规律。如图 16 所示，随着喷头内径的增大，层内互联导线的线宽也相应增大。实验表明，不同内径的喷头所打印出的导线线宽存在明显差异，最小分辨率可达 100 μm 以下。在保持其他打印参数恒定的情况下，当喷头内径小于 0.1 mm 时，导电复合材料将无法有效挤出。

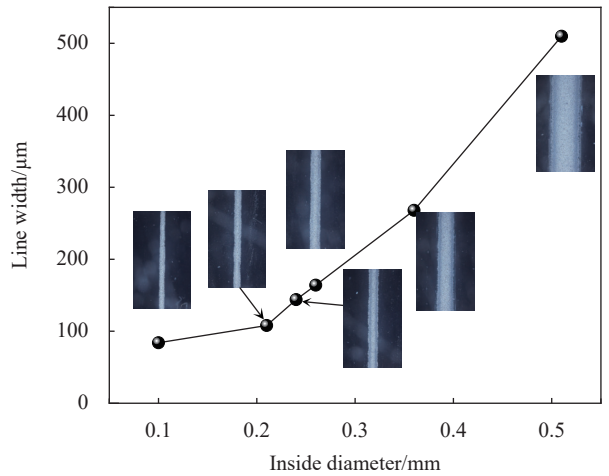


图 16 打印喷头内径大小对打印层内互联导线线宽的影响规律

Fig. 16 Influence of printhead inner diameter size on the line width of interconnecting wires in the printing layer

2.7 可拉伸导电复合材料垂直互联打印分析

当前，柔性电子已从单层大面积发展到多层高密度集成制造。其中，垂直互联导线在多层电子中发挥着重要作用，可用于连接任意两层电路，其连接原理和打印过程如图 17 所示。

在垂直互联导线的打印成形过程中，需在不改变喷头位置的情况下释放适量气压，使材料在 0.2 mm 的空隙内沉积，为垂直柱的形成提供坚实的底部支撑，形成一定厚度的“地基”，随后以恒定速度沿 Z 方向移动喷头，并保持气压释放状态。当达到设定高度后，关闭气压，并继续沿原方向移动喷头，直至导电材料与喷头完全分离，完成垂直互联导线的打印。这一过程可在高温或常温下进行。在常温打印时，由于导电复合材料中含有溶剂和助剂，打印完成后垂直柱在高度和宽度上会出现一定程度的收缩。而在高温打印时，

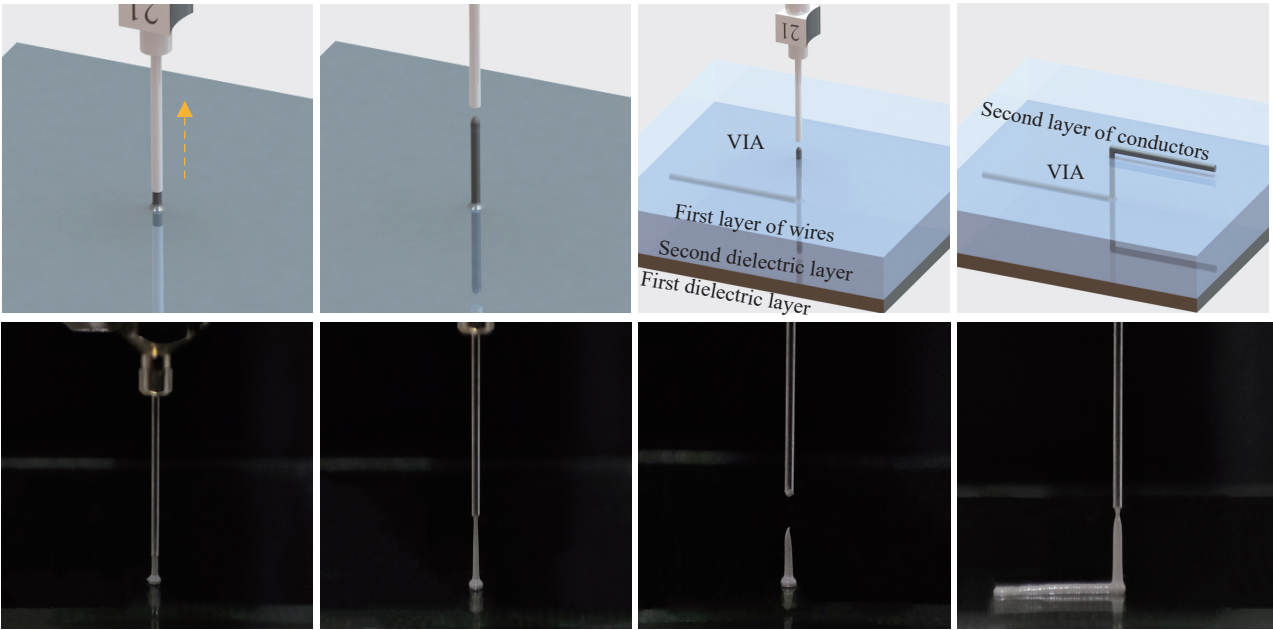


图 17 垂直互联导线 (VIA) 的打印原理图及流程图
Fig. 17 Printed schematic and flowchart for vertical interconnect access (VIA)

可在垂直柱打印至一定高度后停止移动和施压，保持静止状态。当垂直柱顶端呈锥形固化时，立即移动喷头。高温打印条件下，收缩现象明显减弱，且可实现更高的打印高度。研究垂直互联导线的高度和横截面积对于多层电路中电子元器件的嵌入至关重要。电子元器件的厚度直接影响介电层和封装层的设计。作为连接两层介电层并实现电气互连的关键结构，垂直互联导线的高度必须超过介电层的厚度，以确保稳定的电气连接。若垂直互联导线高度不足，在打印下一层介电层时可能被覆盖，从而完全阻断两层电路之间的连接。因此，对垂直互联导线高度和横截面积的研究不仅有助于优化多层电路的打印工艺，也是实现稳定电气连接的关键。

图 18 探究了打印速度对垂直互联导线形成高度和横截面面积的影响规律。设定固定参数：打印气压 0.15 MPa，打印喷头内径 0.5 mm，打印温度室温。设定打印速度从 0.10 mm/s 逐步增加到 0.4 mm/s，每次增加 0.05 mm/s。结果表明，打印速度与垂直互联导线的高度和横截面面积呈反比关系。随着打印速度的增加，垂直互联导线的高度逐渐降低，横截面面积相应减小。当打印速度超过 0.4 mm/s 时，无法实现垂直互联导线的打印。因此，合理控制打印速度能在保证垂直互联导线高度的同时实现横截面面积的有效控制，提高打印质量和效率。

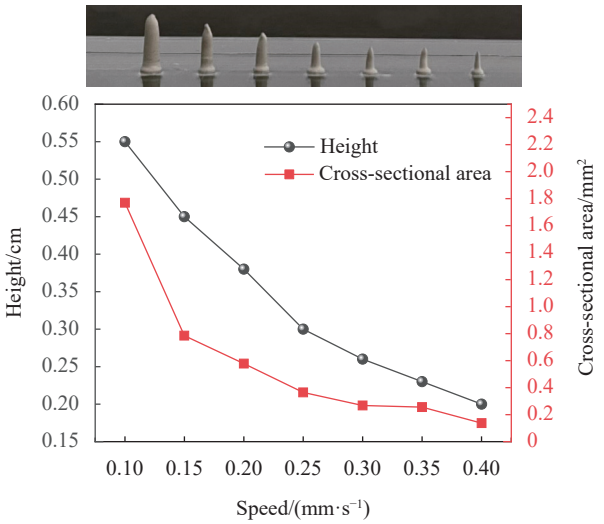


图 18 打印速度对 VIA 成形高度和横截面面积的影响
Fig. 18 Influence of print speed on VIA forming height and cross-sectional area

为探究打印气压对垂直互联导线形成高度和横截面面积的影响规律，将打印速度设定为 0.2 mm/s，打印喷头内径选择 0.5 mm，打印平台温度室温，仅改变打印气压的大小 (0.10~0.20 MPa) 观察垂直互联导线的高度和横截面面积的变化。如图 19 所示。结果表明，垂直互联导线形成高度和横截面面积均随着打印气压的增加而增大，在一定范围内可实现垂直柱的稳定打印。然而，当打印气压小于 0.10 MPa 时，材料挤出速度小于打印速度，垂直互联导线难以成形。

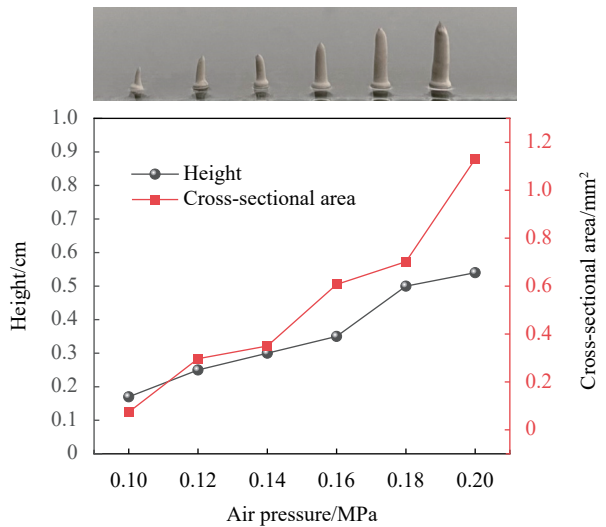


图 19 打印气压对 VIA 成形高度和横截面面积的影响

Fig. 19 Influence of print air pressure on VIA molding height and cross-sectional area

此外，打印喷头内径大小同样影响着垂直互联导线的成形高度、横截面面积大小以及宏观形貌，如图 20 所示，垂直柱的高度及横截面面积随着打印喷头内径的增加而增大，显示出与打印气压类似的变化趋势。

2.8 垂直互联导线 (VIA) 对弧形导线成型的影响规律

弧形导线在复杂柔性电路制造中具有不可或缺的作用。作为一种特殊的三维布线方式，弧形导线主要应用于单层电路中，以解决复杂导电路交叉分布时可能出现的短路问题。弧形导线可视为垂直互联导线的延伸，通过垂直互联导线的弯曲变形形成。具体步骤如下：沿 Z 正方向打印出垂直互联导线，随后缓慢移动喷头，沿着 X 正方向和 Z 负方向逐渐形成倾斜且具有弧度的导线，从而实现无支撑的导线跨越，自支撑弧形导线的成形过程如图 21(a) 所示。

如图 21(b) 所示，设定打印喷头内径为 0.41 mm、打印气压为 0.2 MPa、速度为 0.3 mm/s，在保证垂直互联导线横截面积相同的条件下，依次打印了高度为 3、4、5、6、7 mm 的垂直互联导线，并采用特定的移动方式形成弧形导线，对弧形导线的跨越宽度和高度进行了测试。结果表明，随着垂直互联导线高度的逐步增加，自支撑弧形导线的跨越宽度和高度亦呈现出递增的趋势。然而，当垂直互联导线高度超过 7 mm 时，所形成的弧形导线发生了结构性失效 (图 21(c))。反之，高度

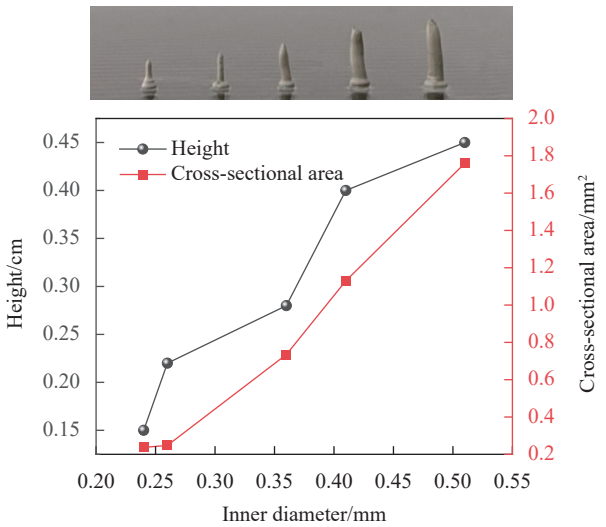


图 20 打印喷头内径大小对 VIA 成形高度和横截面面积的影响

Fig. 20 Influence of the inner diameter of the printing nozzle on the VIA forming height and cross-sectional area

低于 3 mm 的垂直互联导线难以形成有效的弧形跨越。因此，为确保自支撑弧形导线的稳定成形，垂直互联导线的高度应控制在 3 mm 至 7 mm 的范围内。图 22 展示了通过结合特定成形方法与打印规律制备的弧形互联导线实物图及 SEM 图像。其中，图 22(d) 展示了弧形导线在被镊子压紧并释放后的状态，提供了拉伸导电复合材料弹性恢复能力的直观视觉证据。

2.9 可拉伸导电复合材料应用研究

图 23 选用 PDMS 作为柔性衬底，旨在进一步验证可拉伸导电复合材料在挤出式 3D 打印领域的应用前景，并展示其不同形状和大小图案打印中的实际应用效果。如图 23(a)~23(d) 所示，通过优化后的打印参数，成功地打印出了大尺寸的“花朵”、“凤凰”和“分形曲线”，以及小尺寸的“树形结构”和“雪花”等多样化图案。

如图 23(e)~23(g) 所示，该材料经过打印后展现出优异且连贯的形貌特性，这为其在制造多数复杂且多变的电极结构时提供了可行性方案。为了进一步验证这些打印图案的力学特性，针对各类图案化的薄膜进行了拉伸测试。实验结果表明，该材料在不同图形打印中均表现出卓越的拉伸性能，充分证实了其在电极制造领域的优异应用潜力。

为验证可拉伸导电复合材料在拉伸电子中的应用，本文进行了柔性电加热器件和柔性显示灯阵的研究。如图 24(a) 所示，为可拉伸柔性电加

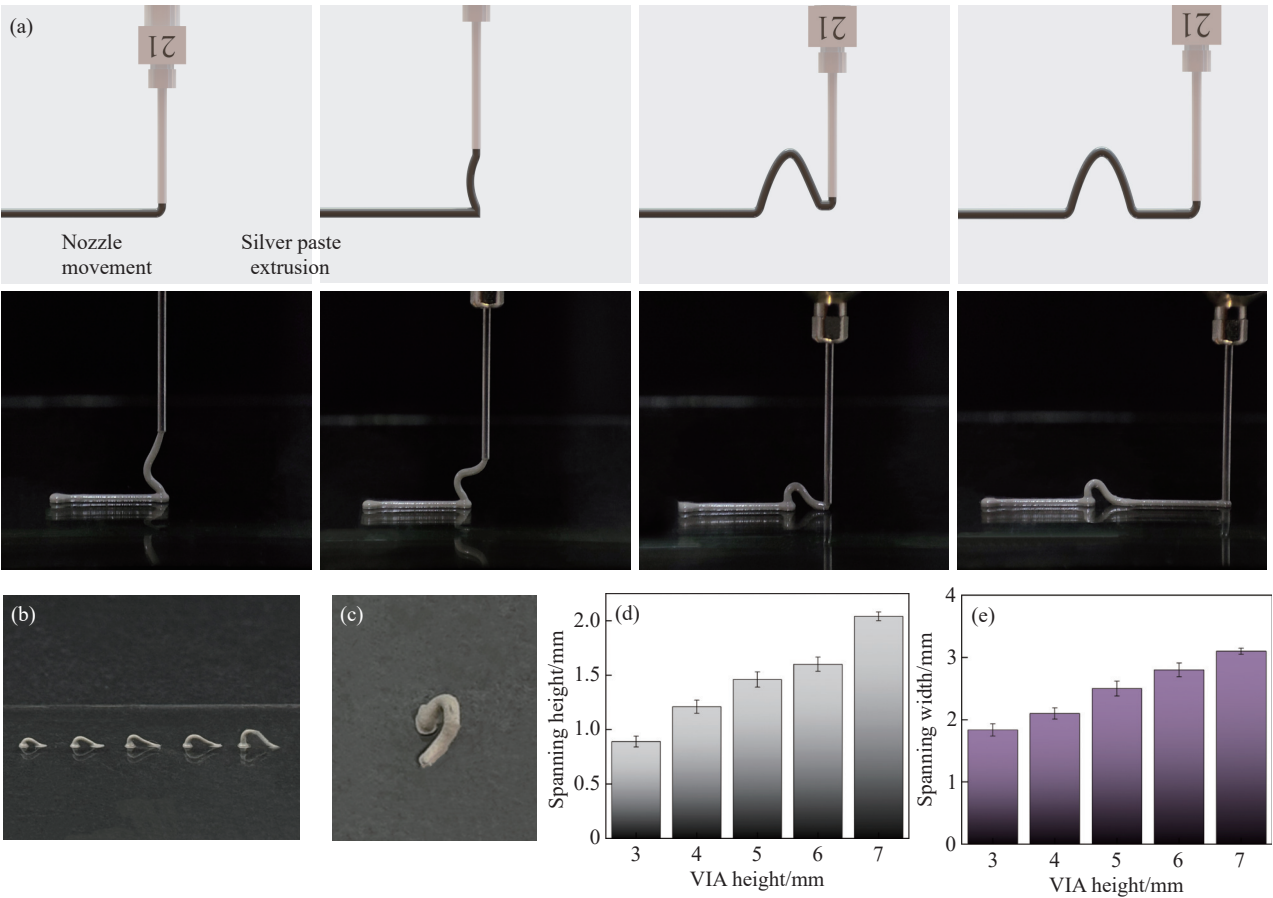


图 21 (a) 弧形互联导线的打印原理图及流程；(b)-(e) VIA 的高度对弧形互联导线的跨越高度和宽度的影响规律

Fig. 21 (a) Printing schematic diagram and process of arc-shaped interconnection wires; (b)-(e) Influence of the height of VIA on the span width and height of arc-shaped interconnection wires

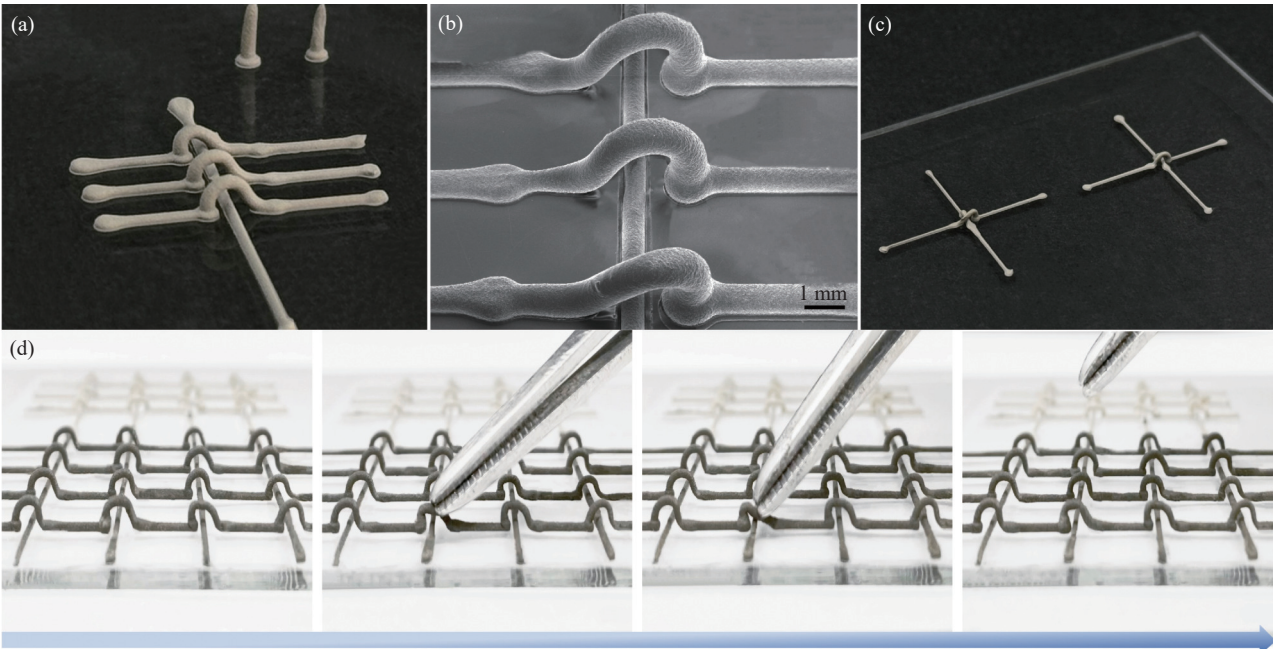


图 22 弧形互联导线：(a) 打印效果图；(b) SEM 图像；(c) 俯视图；(d) 用镊子按压效果图

Fig. 22 Curved interconnecting wires: (a) Printed effect; (b) SEM image; (c) Top view; (d) Effect of pressing with tweezers

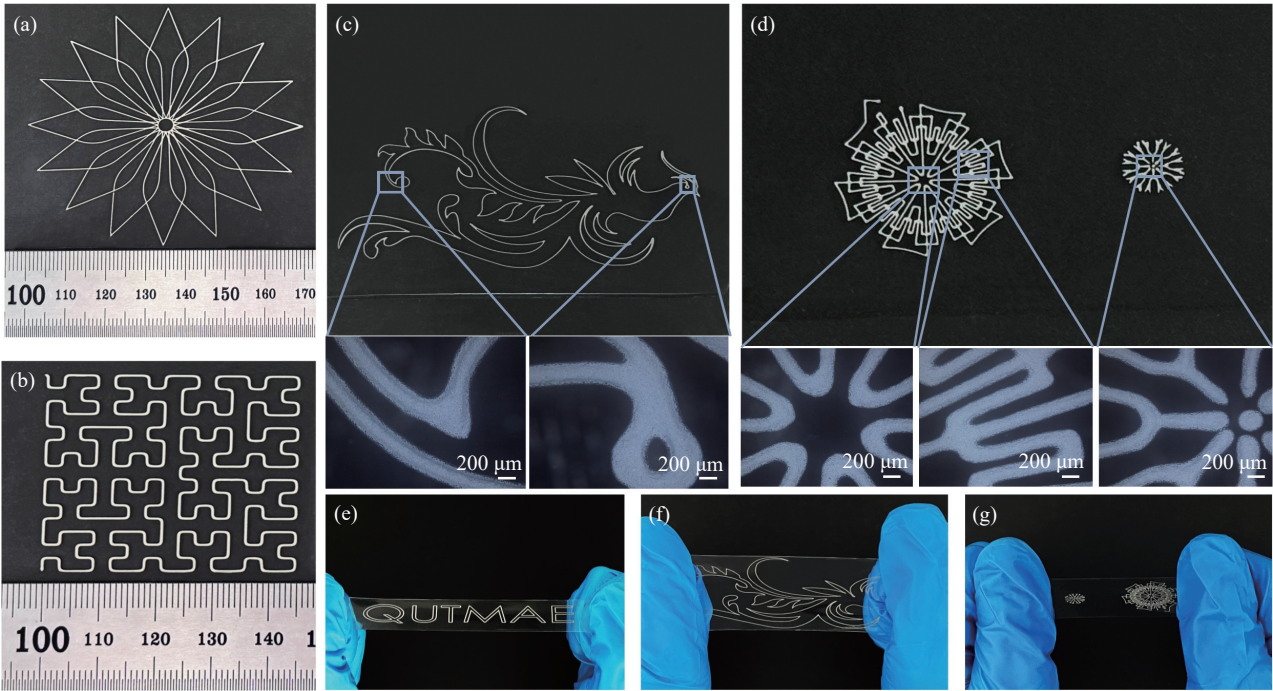


图 23 打印的多种不同尺寸、不同图案的导电薄膜: (a) 花朵; (b) 分形; (c) 凤凰; (d) 雪花; ((e)-(g)) 不同图案的导电薄膜形貌特征和拉伸效果

Fig. 23 A variety of printed conductive films with different sizes and patterns: (a) Flower; (b) Fractal; (c) Phoenix; (d) Snowflake; ((e)-(g)) Morphological characteristics and tensile effects of conductive films with different patterns

热器件的性能展示。结果表明,该器件在 5 V 低电压下能实现高达 60℃ 的加热温度,展现出均匀的热分布特性。同时,在 60% 的拉伸应变下仍具备良好的加热性能。这些特性使其在柔性加热治疗贴片领域有着良好的应用前景。

单层柔性显示灯阵如图 24(b) 所示。该灯阵由层内互联导线和 LED 灯组成。在 3 V 电压作用下,所有 LED 灯成功点亮。通过对灯阵进行单轴拉伸试验,结果显示灯阵在拉伸过程中亮度保持稳定,证明了其优异的柔韧性和可靠性,这一发现对于开发具有高柔韧性和可靠性的电子器件具有重要意义。

图 24(c) 展示了 2.5D 柔性显示灯阵的实物图和加电效果图。该灯阵独特地设计了 3 个输入端和 5 个输出端,共集成了 15 个 LED 灯。在施加不同电压 (5、3.5、2、1 V) 时,2.5D 结构柔性显示灯阵的显示效果。通过设计不同的输入输出端,实现了在不同电压下的多样化显示效果,如全亮、一列亮、一排亮至单个亮起,展现了良好的调控性。经过整体封装和多种变形测试,无论灯阵如何变形,LED 的亮度均未受到影响,如图 24(d) 所示。证明了其在柔性显示屏和可穿戴设备领域的应用潜力,满足了高性能、柔性、拉伸性和导

电性的综合需求。

3 结论

(1) 本文提出了一种适用于材料挤出 3D 打印层间互联导线的高导电可拉伸导电复合材料。碳纳米管 (MWCNT) 和银颗粒 (AgNP) 的复合连接有效增加了导线通路的连通性,显著提升了导电复合材料的导电性能和拉伸性能。

(2) 二甘醇 (DEG) 的引入增强了材料的流变性,有效防止喷头堵塞,同时,可以改变浆料内部 AgNP 的分布,便于提高聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 基体表面的银颗粒含量。研究发现,添加 DEG 后的导电复合材料表面 AgNP 含量从 64wt% 提高到 90wt%,电导率从 $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提高到 $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

(3) 合理调节四氢呋喃 (THF) 和 DEG 含量有利于调控导电复合材料的流变性、黏度以及黏附力等参数,实现了导电性与拉伸性之间的平衡,在 20% 和 40% 的应变下能承受超过 1 000 次的拉伸循环测试,其电阻变化率均被控制在 0.75% 以内,在可拉伸电子器件领域具有较大的应用潜力。

(4) 基于多材料 3D 打印一体化制造优势,可拉伸导电复合材料不仅能够打印层内互联导线,还可以直接打印成形 2.5D 或 3D 互联导线,如弧

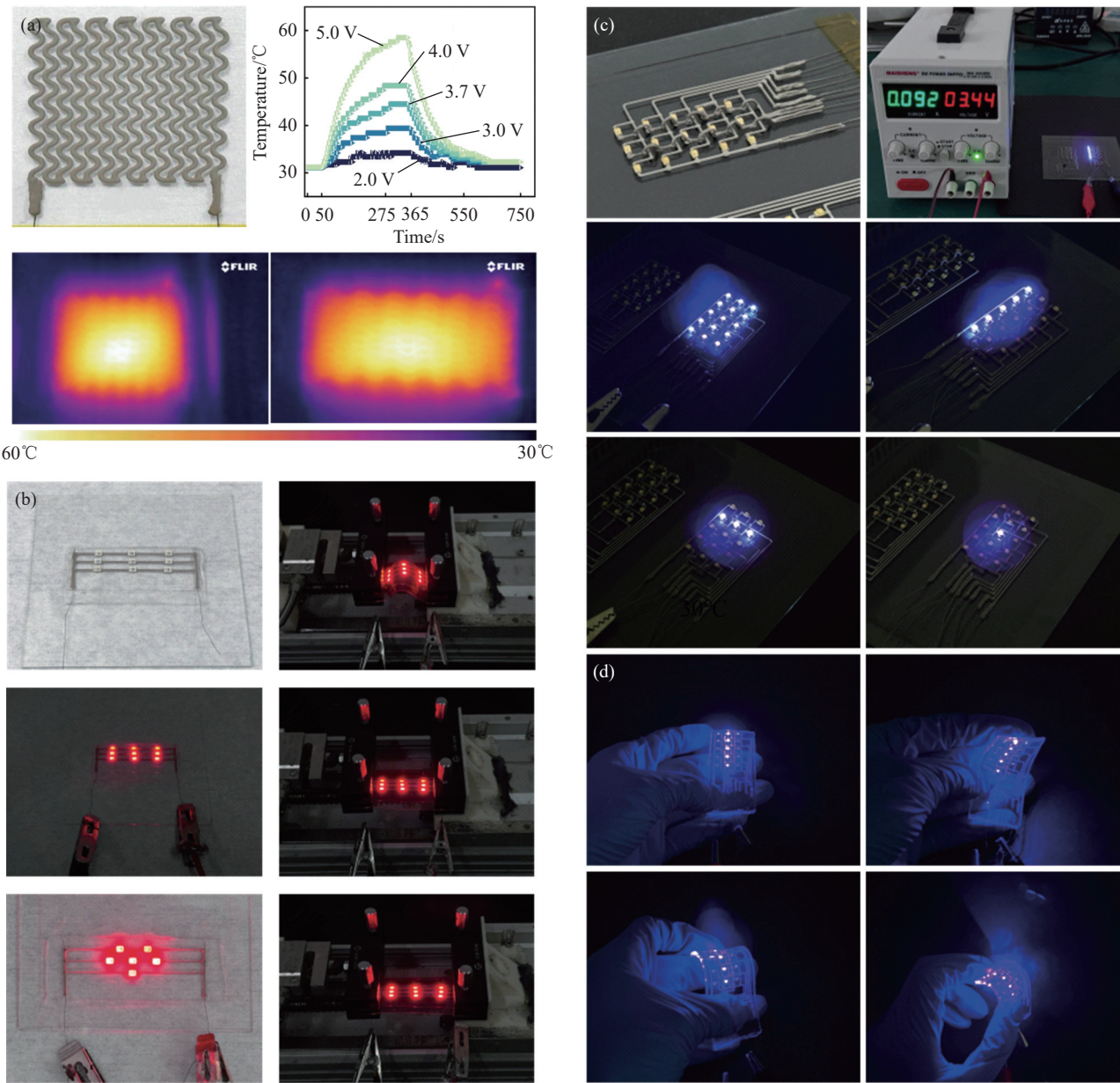


图 24 (a) 透明电加热效果图; (b) 2.5D 结构柔性显示灯阵的效果图及性能展示; (c) 2.5D 结构柔性显示灯阵的拉伸变形测试; (d) 2.5D 结构柔性显示灯阵的弯曲变形测试

Fig. 24 (a) Transparent electric heating effect diagram; (b) Effect diagram and performance demonstration of 2.5D structure flexible display light array; (c) Tensile deformation test of 2.5D structure flexible display light array; (d) Bending deformation test of 2.5D structure flexible display light array

形导线和垂直互联导线。并验证了其在弯曲或拉伸的状态下的电气连接稳定性，在柔性电加热和柔性显示等领域具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] SIM K, ERSHAD F, ZHANG Y, et al. An epicardial bio-electronic patch made from soft rubbery materials and capable of spatiotemporal mapping of electrophysiological activity[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(12): 775-784.

[2] CHOI Y S, HSUEH Y Y, KOO J, et al. Stretchable, dynamic

covalent polymers for soft, long-lived bioresorbable electronic stimulators designed to facilitate neuromuscular regeneration[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5990.

[3] LIU J, ZHANG X, LIU Y, et al. Intrinsically stretchable electrode array enabled in vivo electrophysiological mapping of atrial fibrillation at cellular resolution[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(26): 14769-14778.

[4] TIAN L, ZIMMERMAN B, AKHTAR A, et al. Large-area MRI-compatible epidermal electronic interfaces for prosthetic control and cognitive monitoring[J]. *Nature Biomedical*

- [Engineering](#), 2019, 3(3): 194-205.
- [5] ALEKSANDROVA M P, ANDREEV S K. Design methodology and technological flow of screen-printed thick-film sensors[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 22(11): 10126-10136.
- [6] YÜCE C, OKAMOTO K, KARPOWICH L, et al. Non-volatile free silver paste formulation for front-side metallization of silicon solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200: 110040.
- [7] SHAHARIAR H, KIM I, BHAKTA R, et al. Direct-write printing process of conductive paste on fiber bulks for wearable textile heaters[J]. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29(8): 085018.
- [8] LIAO Y, ZHANG R, WANG H, et al. Highly conductive carbon-based aqueous inks toward electroluminescent devices, printed capacitive sensors and flexible wearable electronics[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(27): 15184-15189.
- [9] QI X, HA H, HWANG B, et al. Printability of the screen-printed strain sensor with carbon black/silver paste for sensitive wearable electronics[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(19): 6983.
- [10] LEE W, KIM H, KANG I, et al. Universal assembly of liquid metal particles in polymers enables elastic printed circuit board[J]. *Science*, 2022, 378(6620): 637-641.
- [11] WANG M, MA C, UZABAKIRIHO P C, et al. Stencil printing of liquid metal upon electrospun nanofibers enables high-performance flexible electronics[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 19364-19376.
- [12] CHEN S, FAN S, QI J, et al. Ultrahigh strain-insensitive integrated hybrid electronics using highly stretchable bilayer liquid metal based conductor[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(5): 2208569.
- [13] BISWAS S, SCHOEBERL A, HAO Y, et al. Integrated multi-layer stretchable printed circuit boards paving the way for deformable active matrix[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-8.
- [14] ZHAO D, ZHAO J, LIU L, et al. Flexible hybrid integration enabled on-skin electronics for wireless monitoring of electrophysiology and motion[J]. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 2022, 69(4): 1340-1348.
- [15] SAKORIKAR T, MIHALIAK N, KRISNADI F, et al. A guide to printed stretchable conductors[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(3): 860-888.
- [16] KIM D C, SHIM H J, LEE W, et al. Material-based approaches for the fabrication of stretchable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(15): 1902743.
- [17] HU J, YU J, LI Y, et al. Nano carbon black-based high performance wearable pressure sensors[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(4): 664.
- [18] PARK Y G, AN H S, KIM J Y, et al. High-resolution, reconfigurable printing of liquid metals with three-dimensional structures[J]. *Science Advances*, 2019, 5(6): eaaw2844.
- [19] PARK Y G, MIN H, KIM H, et al. Three-dimensional, high-resolution printing of carbon nanotube/liquid metal composites with mechanical and electrical reinforcement[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(8): 4866-4872.
- [20] WANG Y, ZHU C, PFATTNER R, et al. A highly stretchable, transparent, and conductive polymer[J]. *Science Advances*, 2017, 3(3): e1602076.
- [21] DONG L, ZHOU X, ZHENG S, et al. Liquid metal@MXene spring supports ionic gel with excellent mechanical properties for high-sensitivity wearable strain sensor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458: 141370.
- [22] KIM D W, KONG M, JEONG U. Interface design for stretchable electronic devices[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(8): 2004170.
- [23] DAUZON E, SALLENAVE X, PLESSE C, et al. Pushing the limits of flexibility and stretchability of solar cells: A review[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(36): 2101469.
- [24] KO Y, OH J, PARK K T, et al. Stretchable conductive adhesives with superior electrical stability as printable interconnects in washable textile electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(40): 37043-37050.
- [25] DURAIRAJ R, LEONG K C. Effect of silver flakes and particle shape on the steady shear viscosity of isotropic conductive adhesives[J]. *Journal of Testing and Evaluation*, 2015, 43(6): 1288-1295.
- [26] ZHANG B, SEONG B, LEE J, et al. One-step sub-micrometer-scale electrohydrodynamic inkjet three-dimensional printing technique with spontaneous nanoscale Joule heating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(35): 29965-29972.
- [27] ASTM. Standard test methods for measuring adhesion by tape test: ASTM D3359—97[S]. West Conshohocken: ASTM, 1997.
- [28] CHHABRA R P. Non-newtonian fluids: An introduction[J]. *Rheology of Complex Fluids*, 2010: 3-34.
- [29] 刘晓妹, 黄关葆, 马昊, 等. 几种用于 3D 打印的高分子材料的性能对比[J]. *塑料*, 2020, 49(1): 129-133.
- LIU Xiaomei, HUANG Guanbao, MA Hao, et al. Performance comparison of several polymer materials for 3D printing[J]. *Plastics*, 2020, 49(1): 129-133(in Chinese).
- [30] ZHANG P, JIANG X, YUAN P, et al. Silver nanopaste: Synthesis, reinforcements and application[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 127: 1048-1069.
- [31] XU D E, KIM J B, HOOK M D, et al. Real time resistance monitoring during sintering of silver paste[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731: 504-514.