

可拉伸透明导电硅橡胶膜材料研制

张晴晴 张庆武* 刘红缨 武 荃 侯子轩 征德胜 原超毅 刘海舟

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘 要 在银纳米线透明导电网络结构的交叉部分采用原位还原银的方法提升了银纳米线网络结构的抗破坏能力,并与硅橡胶复合制备出了透明导电的可拉伸电极膜材料,其拉伸性能较好,电阻变化率较低,在 LED、太阳能电池、医用传感器、超级电容器、电磁屏蔽以及高温电池中具有广泛应用前景。

关键词 银纳米线,焊接,可拉伸电子,透明导电材料

Study on preparation of stretchable, transparent and conductive silicon film based on silver nanowires

Zhang Qingqing Zhang Qingwu Liu Hongying Wu Quan, Hou Zixuan
Zheng Desheng Yuan Chaoyi Liu Haizhou

(Chemical & Environmental School, China University of Mining and Technology in Beijing,
Beijing 100083)

Abstract A new method of cold soldering silver nanowires at the cross of networks was established in order to enhance anti-destruction capability of networks. Firstly, certain amount of silver nitrate aqueous solution were absorbed into the cross of silver nanowires networks through capillarity, and then, those chemicals reacted with hydrazine hydrate at room temperature. Finally, after cleaning with enough de-ions water, a cold soldered silver nanowires network was formed. Surface of this network was modified by dopamine aqueous solution in order to enhance adherence with silicone rubber. Lastly, a stretchable, transparent and conductive silicone film was obtained. This strategy for forming this kind of film was efficient and easy, and the silver nanowires mesh made by this method structured orderly and greatly reduced the resistance compared to the random arrangement of silver nanowires. The film had good tensile property, and the resistance change rate was relatively low. It had a wide range of applications in LED, solar cells, medical sensors, supercapacitors, electromagnetic shielding and high temperature battery.

Key words silver nanowire, cold soldering, stretchable electronics, transparent conductive film

纳米制造是实现纳米的结构、器件、系统批量化生产的基础。纳米连接技术是纳米制造中的关键技术^[1],是纳米器件与微系统及宏观系统相整合的基石^[2],其中包括纳米熔化焊^[3-7]、纳米钎焊^[8-11]以及纳米固相连接等^[12-20]。近年来纳米连接技术发展十分迅速,由纳米线、纳米管所制备的纳米器件在电子、生物医药、宇航等领域具有广阔的应用前景^[21]。但是,该技术目前存在着成本较高、效率低等诸多问题,这是现阶段该技术没有普遍商用的主要原因之一。

本研究探索了高效、低成本的银纳米线连接方

法,采用原位还原银的方式将银纳米线网络进行连接。然后以网格化银纳米线为导电网络,以硅橡胶为弹性体制备了透明导电电极材料,研究了该材料在循环拉伸下导电性能的变化情况。

1 实验部分

1.1 原料

银纳米线参照文献[22-23]方法制备;硝酸银(分析纯),北京化工厂;水合肼(分析纯),广东光华科技股份有限公司;硅橡胶(矽利康 GY-1350#,工业品),深圳景益化工有限公司。

基金项目:校级大学生创新性实验计划(2008)

作者简介:张晴晴(1989-),女,博士研究生,研究方向为新能源材料。

联系人:张庆武(1967-),男,博士,副教授,研究方向为新能源材料。

1.2 实验步骤与表征方法

在具有银纳米线网络结构的玻璃片上滴加硝酸银水溶液,使用匀胶机(KW-4A,中国科学院微电子研究所)将其涂匀后,硝酸银水溶液大部分被甩掉,少量存留于银纳米线网络结构交叉处。将其浸泡在 80%(wt,质量分数,下同)水合联氨的水溶液中,保持水合联氨过量,水合联氨将留在银纳米线网络结构交叉处的 Ag^+ 还原成银。取出后干燥,即得到了在网格结构的交叉处原位还原银的银纳米线网络。将银纳米线样片使用场发射扫描电子显微镜(ZEISS ULTRA55,德国卡尔·蔡司公司)进行表征和比较,并且使用可见分光光度计(721,上海光谱仪器有限公司)、新型数字万用表(UT58A,优利德电子有限公司)对有序排列的银纳米线进行透光率、电阻值的测定。

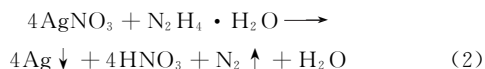
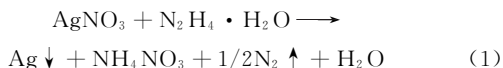
1.3 可拉伸电极性能测试装置的电路设计与组装

取硅橡胶与金属热硫化粘接剂 GY-101,滴于具有有序排列的网格交叉处原位还原银的银纳米线网络结构的玻璃片上,使用匀胶机将其涂匀后,在 80℃ 下加热 5min 硫化。将加成型透明硅胶 GY-1350 涂于其上,在 205℃ 下硫化 1min,即得可拉伸的硅胶电极,将制得的可拉伸硅胶电极采用自改装台钳-电路装置进行拉伸性能测试^[24]。

2 结果与讨论

2.1 银纳米线网格交叉处原位还原银的原理

网格交叉处及线-线搭接处银的原位还原的本质为将 Ag^+ 还原为银单质,本研究首次采用甩涂的方法及选用水合联氨作为还原剂来将 Ag^+ 于网格交叉处及线-线搭接处还原成银单质。还原原理如下:



由于通过甩涂的方法将大部分硝酸银水溶液甩掉,部分留在银纳米线网络的交叉处及线-线搭接处,故水合联氨于银纳米线网络的交叉处及线-线搭接处将 Ag^+ 还原成银单质。通过 Ag^+ 在网格交叉处及线-线搭接处还原成银单质来增强网络结构的强度。

2.2 硝酸银浓度对银纳米线网格交叉处银还原的影响

如前所述,未经硝酸银-水合联氨处理的银纳米

线表面非常光滑,线-线搭接处只是简单的浮搭,线与线之间并没有有利于网络稳定的力的作用;而经硝酸银-水合联氨处理后的银纳米线交叉点处有非常明显的鼓出的“焊接”上的银单质。该方法会降低电阻值及透光率。该过程中还原剂水合联氨的量是保持过量的,那么硝酸银的浓度就成为影响的主要因素。

不同硝酸银浓度对网格交叉处原位还原银形貌的影响非常明显,从其 SEM 图(图 1)可以看出,当硝酸银浓度为 1.0%(wt,质量分数,下同)时[图 1(a)],银纳米线的表面非常光滑,线与线搭接的部位几乎看不到有鼓出部分,与未用硝酸银-水合联氨处理的银纳米线没有什么差别,但从电阻值下降的事实来看,硝酸银-水合联氨处理的确对导电体系的导电性起到了提升的作用。

当硝酸银浓度为 4.8% 时[图 1(b)],银纳米线的表面较为光滑,线与线搭接的部位略微有鼓出部分。与硝酸银浓度为 1.0% 相比,银纳米线的表面有微弱的上下起伏、凹凸不平的现象,线与线搭接的部位有明显连接在一起的迹象,这说明随着硝酸银浓度的增加,线上以及线-线搭接处通过甩掉硝酸银水溶液后所留下部分的硝酸银的浓度提高了,加入还原剂水合联氨后产生的银单质的量也有所增加。

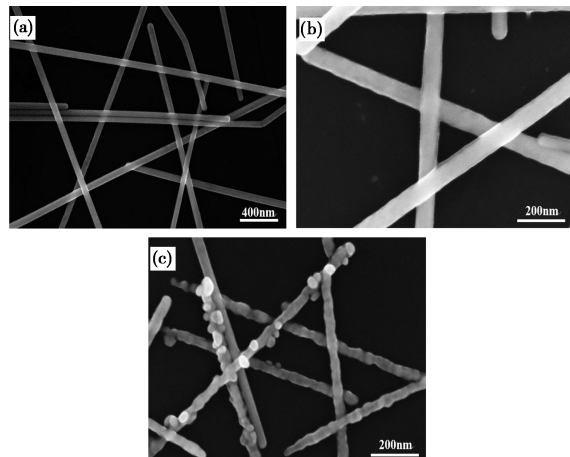


图 1 不同浓度硝酸银处理的网格交叉处原位还原银的 SEM 图

[(a) 1.0%; (b) 4.8%; (c) 9.2%]

该现象在硝酸银浓度为 9.2% [图 1(c)] 时表现得更加明显。从图中可以清楚看到,银纳米线的表面变得不光滑,凹凸不平相当明显,甚至从银纳米线上长出了银颗粒,线与线搭接的部位明显连接在一起。与硝酸银浓度为 4.8% 相比,扩大了线上以及线-线搭接处原位还原产生银单质的现象。

当硝酸银浓度分别为 1.0%、4.8% 和 9.2% 时, 导电网络的平均透光率分别下降了 6.3%、15% 和 13.1%, 这表明硝酸银浓度对导电网络的平均透光率有很大的影响, 即导电网络的平均透光率随硝酸银浓度的增加而下降。

在不同浓度的硝酸银水溶液-水合联氨处理银纳米线网络结构以后, 大大降低了导电网络的电阻值, 电阻值降低率高达 90% 以上, 可通过 Ag^+ 在网格交叉处及线-线搭接处还原成银单质的方法来增强网络结构的强度。

在网格交叉处及线-线搭接处还原银的方法中, 还原剂水合联氨将不同硝酸银浓度下的银离子在网格交叉处及线-线搭接处还原成了银单质, 在大大降低了电阻值的同时, 会对银纳米线网络的透光率产生较小的负面影响, 平均透光率降低为 9.7%。影响透光率的主要因素是经硝酸银-水合联氨处理后的银纳米线交叉点处非常明显的鼓出“焊接”痕迹所致, 即这些存在于线-线搭接处的银单质使得透光率有所下降。

2.3 可拉伸硅胶电极的制备及性能测试

将制得的可拉伸硅胶电极采用自改装台钳-电路装置进行拉伸性能测试。

在拉伸性能测试中, 电源采用的是稳压直流电源, 并且为保护电路串连了变阻箱。除可拉伸电极及变阻箱外, 整体电路的阻值为 300Ω , 由电流表的读数来计算可拉伸电极的电阻值, “CUMTB”字样的 LED 灯组来显示电路导通状况。即可拉伸电极电阻可以按照式(3)进行计算。

$$R_{\text{膜}} = \frac{U}{A} - 300 - R_{\text{箱}} \quad (3)$$

测试过程中每次拉伸的伸长率均为 50%, 每拉伸 10 次计算一次电阻值, 并且等待 10min 后再做下个 10 次拉伸。可拉伸硅胶电极 100 次拉伸过程中电阻值的变化结果见图 2, 其中实线为拉伸 20 次后可拉伸硅胶电极电阻值的线性回归直线, 虚线为拉伸 20 次又恢复之后可拉伸硅胶电极电阻值的线性回归直线。

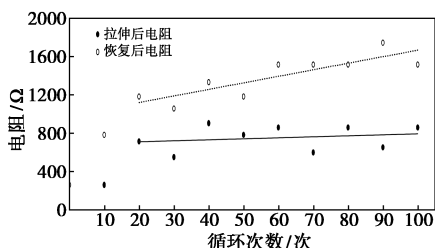


图 2 可拉伸硅胶电极在拉伸 100 次过程中的电阻变化曲线图

从图中可以看出, 所制得的硅胶电极在拉伸过程中的电阻变化趋势是一致的。经过每个 10 次拉伸后电阻值均增加, 而在每个等待的 10min 过程中电阻均有明显下降, 但是并没有完全回到拉伸前的电阻值。每次拉伸后电阻的平均升高率为 133.8%, 在每次等待的 10min 过程后电阻的平均降低率为 47.4%, 100 次拉伸后电阻的升高率为 231.6%, 透光率为 30.1%。

导致电阻值上升的主要原因是银纳米线的网络与硅胶的粘结性较弱, 拉伸过程中有部分银纳米线移位, 也有部分银纳米线脱落。部分移位的银纳米线经过 10min 的等待时间会再次起到导通作用, 使硅橡胶电极的导电性有所提高, 但是脱落的那部分银纳米线会使硅胶电极的电阻不可恢复的上升。经过拉伸性能测试, 结果表明所制得的可拉伸硅橡胶电极经过 100 次的拉伸后虽然电阻上升, 但是导电性能仍然良好, 不足之处是其透光率并不高。

3 结论

本研究的纳米线连接技术可高效实现银纳米线网络的有效连接。该方法简便易行, 在材料透光率变化不大的情况下, 明显提高了银纳米线网络的导电性能。制得的透明导电可拉伸硅胶材料经过 100 次的循环拉伸后, 材料的导电性能良好。但是如何平衡银纳米线网络的导电性与透光率之间的矛盾还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 陈继民. 基于纳米连接的纳米线焊接技术进展[J]. 中国机械工程, 2013, 24(9): 1273-1277.
- [2] 何鹏, 矫震, 王君, 等. 纳米尺度连接技术的研究现状与展望[J]. 焊接学报, 2013, 34(2): 109-113.
- [3] Xu Shengyong, Tian Mingliang, Wang Jinguo, et al. Nanometer-scale modification and welding of silicon and metallic nanowires with a high-intensity electron beam[J]. Small, 2005, 1(12): 1221-1229.
- [4] Tohmyoh Hironori, Imaizumi Takuya, Hayashi Hiroyuki, et al. Welding of Pt nanowires by joule heating[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(10): 953-956.
- [5] Hu A, Zhou Y, Duley W W. Femtosecond laser-induced nanowelding: fundamentals and applications[J]. The Open Surface Science Journal, 2011, 3(1): 42-49.
- [6] Tohmyoh Hironori, Fukui Satoru. Manipulation and joule heat welding of Ag nanowires prepared by atomic migration[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2012, 14(9): 1116-1124.
- [7] Rickey Kelly M, Nian Qiong, Zhang Genqiang, et al. Welding of semiconductor nanowires by coupling laser-induced peening and localized heating[J]. Scientific Reports, 2015(5): 16052.