

碳纳米管/氨纶复合导线的制备 及高拉伸下的导电性能

陈威艳^{1,2} 赵静娜^{2*} 邹菁云² 姜春阳² 王文楼¹ 张骁骅² 李清文²

(1. 中国科学技术大学, 纳米科学技术学院, 苏州 215123;
2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123)

摘 要 以具有优异弹性的氨纶作为基底, 将具有良好导电性和柔性的碳纳米管薄膜以不同的包覆角度和层数缠绕在氨纶上, 通过调节碳纳米管薄膜交叠层数、包覆角度以及采用聚苯胺、纳米银线等作为夹心层, 制得的银纳米线包覆的夹心型碳纳米管/氨纶复合导线的电阻率变化最小, 在拉伸 45% 条件下电阻变化率仅为 0.71%。有望在可拉伸电子器件领域得到广泛的应用。

关键词 碳纳米管, 氨纶, 可拉伸导线, 拉伸率, 电阻变化率

Carbon nanotube/spandex composite wire: fabrication and conducting ability under high elongation

Chen Weiyan^{1,2} Zhao Jingna² Zou Jingyun² Jiang Chunyang² Wang Wenlou¹
Zhang Xiaohua² Li Qingwen²

(1. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123; 2. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123)

Abstract By using the highly stretchable spandex as the core, and winding CNT sheets around it under different angle and number of sheets, a novel stretchable conducting wire was prepared. By adjusting the number of winding CNT sheets, the angle, using polyaniline and nanosilver, etc. to make sandwich structure. The nanosilver sandwich structure had the smallest changes in resistivity and the resistance can change only by 0.71% at a tensile strain of 45%, showing great possibility for the application in stretchable electronic devices.

Key words carbon nanotube, spandex, stretchable wire, elongation, resistance change rate

随着信息技术的发展, 人们对可穿戴电子产品提出了更高的要求, 电子产品以迅猛的速度向智能化、小型化、便携性、柔韧性和弹性等方向发展^[1-3]。柔性可拉伸电子器件的构筑依赖于能够在形变下依然保持良好导电能力的弹性导电体。因此, 超高弹性导线的制备成为发展柔性电子器件的关键。碳纳米管具有高的机械性能和优异的导电性^[4-7], 近年来在可拉伸导线中引起了广泛的关注^[8-18]。Liu 等^[14-15]利用取向碳纳米管制备出一种独特的短/长周期弯曲结构的纤维, 该纤维在拉伸

100% 的状况下的电阻变化率小于 5%, 同时由于纤维直径的降低使得电导率增加了 200 倍, 电容量的能量储存能力增加了 10 倍。Zhang 等^[16]通过把碳纳米管纤维缠绕在弹性基底上制得超弹性纤维状电池, 该纤维状电池具有高比表面积容量、能量密度和功率密度, 这些功能在拉伸 600% 时几乎不变。该团队还基于弹簧结构的柔性开发出了一种轻质的线形电池, 能够在弯曲 1000 次循环后依然保持其电容量的 97%, 或在 100% 的应变下拉伸 200 次后, 容量保持原值的 84%^[17]。Cai 等^[18]将单壁碳纳米管

基金项目:国家自然科学基金(51561145008, 21503267, 11404371); 江苏省青年基金项目(BK20140390); 中国科学院青年创新促进会基金(2015256)

作者简介:陈威艳(1991-), 女, 硕士, 主要从事碳纳米管复合材料在柔性导电材料的应用研究。

联系人:赵静娜(1983-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事新型纤维材料的研究与发展。

薄膜嵌入聚二甲基硅氧烷制备出自立式、分层网状的可拉伸导线,这种基于聚合物无损包埋的弹性导体具有高透光率、高导电性和高弹性等优点。

能否便捷地获得直径均匀、拉伸率可调的高弹性可拉伸导体依然具有很大的挑战。本研究通过在不同预拉伸状态下的超弹性氨纶表面包覆角度和层数可调的碳纳米管薄膜,并在碳纳米管薄膜的层间涂敷导电聚合物或者金属纳米线,制得了具有不同拉伸性能的碳纳米管/氨纶复合导线。该导线具有可达到 50% 的高拉伸性和循环稳定性,在高拉伸形变下导线的电阻变化率仅为 3%。该研究成果为工业化制备高性能弹性导线提供了新的技术基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳纳米管、氧化铝、乙醇、氯化铜、乙二醇、硝酸银、丙酮、硫酸铵、聚乙烯吡咯烷酮、盐酸,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;苯胺、氨纶,阿拉丁化学有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;数显恒温水浴锅(HH-2 型),常州国华电器有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 碳纳米管阵列的制备

垂直可防丝碳纳米管阵列采用化学气相沉积法在镀有催化剂的硅片基底上生长制得^[19-20]。首先在硅片上沉积 20nm 厚的氧化铝缓冲层,再镀一层 2nm 厚的铁(Fe)膜作为碳纳米管生长的催化剂。在阵列生长过程中,将硅片在氩气氛围内加热至生长温度 660~750℃ 并保持 5~10min,之后通入乙烯和氢气生长 20~30min。制得的碳纳米管阵列中,碳纳米管的管壁数在 2~3 个,直径小于 6nm。

1.2.2 碳纳米管/氨纶复合导线的制备

在柔性和可穿戴电子器件中,可拉伸导线将起着重要的作用。可拉伸导线要求在高形变下依旧可以保持高导电的特性,即电阻变化率尽可能的小。这与应变传感器恰好相反,后者则需要在微小形变下就能具有显著的电阻变化^[21]。针对这两类不同的电学材料,可以用电阻变化与应变的比值进行定量描述,该比值称为应变灵敏系数或应变系数(GF),见式(1)。

$$GF = (\Delta R/R_0)/\epsilon \quad (1)$$

式中, ΔR 为电阻改变量, R_0 为初始电阻, ϵ 为应变变量,%。

为了获得低应变系数的材料,首先需要材料能够具有大的形变能力。为此,选取具有优异弹性性能的氨纶作为导线的内核,采用具有导电性能的碳纳米管缠绕在氨纶的表面,首先,在一定的预拉伸率下将氨纶两端分别固定在电机上,在垂直于电机的方向上放置水平移动台,并把碳纳米管阵列固定在移动台上。然后,从碳纳米管阵列拉出 1cm 宽度的碳纳米管薄膜并以 80° 的夹角缠绕在氨纶表面。通过保持碳纳米管阵列在水平移动台上的移动速度以及电机的转速,实现碳纳米管薄膜的无缝、均匀包覆。当完成第一层包覆后,将第二层碳纳米管薄膜以 100° 反向均匀包覆在第一层碳纳米管薄膜表面上。这样两层碳纳米管薄膜形成了 20° 的交叠堆积。通过重复上述操作则可实现多层碳纳米管薄膜的交叉包覆。由于碳纳米管薄膜与氨纶之间有范德华力,两者可以很好的接触。通过改变氨纶的预拉伸率、碳纳米管薄膜的包覆层数和包覆角度,可以制得具有不同拉伸性能的复合导线。

1.2.3 夹心型复合导线的制备

银纳米线的制备方法:将 50mL 乙二醇在 152℃ 加热 1h,把 400 μ L 浓度为 4mol 的氯化铜/乙二醇溶液加入到预先加热的乙二醇中,再将 15mL 浓度为 0.147mol 的聚乙烯吡咯烷酮/乙二醇溶液加入到该系统中。逐滴加入 15mL 0.094mol 的硝酸银/乙二醇溶液,经反应得到银纳米线,并通过丙酮洗涤的方式进行提纯^[22]。

聚苯胺粉末的制备方法:将苯胺单体和盐酸溶液按 1:2 的摩尔量配合比混合均匀后,采用数显恒温水浴锅(HH-2 型,常州国华电器有限公司)冰水浴至 5℃,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌条件下滴加与聚苯胺单体等摩尔量的氧化剂过硫酸铵水溶液,搅拌后过滤,即制得聚苯胺粉末。

夹心型碳纳米管/氨纶复合导线的制备方法:先在氨纶表面包覆单层碳纳米管薄膜(包覆角度为 80°),然后在样品表面均匀地涂覆银纳米线的乙醇分散液或聚苯胺粉末。所得样品采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)70℃ 处理 30min 后,再以 100° 角度包覆另一层碳纳米管,即制得夹心型碳纳米管/氨纶复合导线。

1.2.4 复合导线的命名

根据不同层碳纳米管薄膜的包覆角度以及夹心材料的种类来命名。如 80/100/80/100 指的是包覆了四层碳纳米管薄膜的复合导线,由最内到最外层

的包覆角度分别为 80° 、 100° 、 80° 和 100° ; 80/PANI/100 则指的是两层碳纳米管薄膜间涂覆了聚苯胺的夹心型复合导线; 80/AgNWs/100 则指的是两层碳纳米管薄膜间涂覆了纳米银线的夹心型复合导线。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管/氨纶复合导线拉伸前后的 SEM 分析

碳纳米管/氨纶复合导线原始长度(a)、拉伸 50%(b)的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出, 由于在包覆碳纳米管薄膜的过程中氨纶处在一定的拉伸状态下(拉伸原长的 50%), 在撤去拉伸后, 复合导线将发生明显的收缩, 导致表面产生很多褶皱。从图 1(b)可以看出, 该复合导线经过拉伸后, 表面的褶皱逐步消失, 由于碳纳米管薄膜是在氨纶处于拉伸状态下包覆在表面的, 就保证了复合导线在拉伸过程中碳纳米管之间依然可以获得良好的接触, 并避免了碳纳米管自身在拉伸下的物理破坏。因此, 这种初始的褶皱结构使得复合导线可以在拉伸过程中电阻几乎不变。

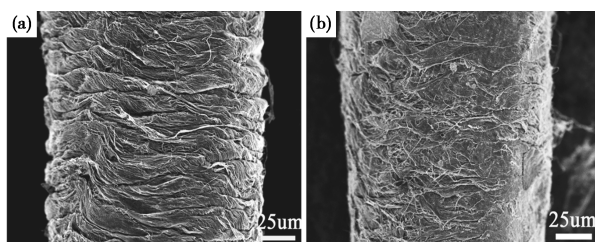


图1 碳纳米管/氨纶复合导线原始长度(a)、拉伸 50%(b)的 SEM 图

2.2 包覆层数对复合导线电阻的影响

包覆不同层数碳纳米管复合导线的电阻变化率曲线见图 2。从图可以看出, 随着碳纳米管包覆层数的增加, 复合导线在原长条件下的初始电阻呈下降态势, 80、80/100、80/100/80 以及 80/100/80/100 四种复合导线的电阻分别为 2.25、1.54、0.76 和 0.69 kΩ/cm; 不同包覆层数的复合导线在相同应变条件下的电阻变化率也具有显著的差异, 包覆层数越多, 电阻变化率越低, 这是因为在包覆层数较少的条件下, 相邻的碳纳米管容易发生相互分离, 破坏了原先的导电网络, 随着包覆层数增加, 在拉伸过程中碳纳米管间的网状结构更加牢固, 即便是发生了管间的分离, 碳纳米管也极易与相邻的其他碳纳米管再次形成接触, 重构导电网络, 图中包覆一层碳纳米管薄膜的 80 在拉伸过程中电阻变化率非常大而且不稳定, 在拉伸达到 45% 时, 电阻变化率为 28%; 双

层包覆的 80/100 样品在拉伸 45% 条件下电阻变化率为 10.5%; 随着包覆层数的增加, 复合导线的电阻变化率逐步降低并趋于稳定, 80/100/80/100 在 45% 拉伸条件下的电阻变化率仅为 1.65% 左右。

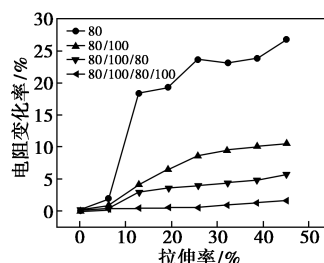


图2 包覆不同层数碳纳米管复合导线的电阻变化率曲线

2.3 不同夹心型对复合导线电阻的影响

在夹心型复合导线中其他种类的导电材料被引入到不同层碳纳米管之间, 如银纳米线、聚苯胺。首先, 银纳米线的电导率相比碳纳米管薄膜更低, 通过夹心复合条件下制得的复合导线的电阻显著降低, 从没有银纳米线包覆的复合导线的电阻从 1.54 kΩ/cm 降低至 0.74 kΩ/cm。

4 种复合导线的电阻变化率曲线见图 3。从图可以看出, 当聚苯胺和银纳米线被引入到碳纳米管夹层后, 复合导线电阻变化率变小了, 而且比 80/100/80 三层碳纳米管包覆的复合导线还要小, 这表明可以通过在复合导线里添加一些强导电性物质来提高可拉伸导线的性能; 值得注意的是, 80/AgNWs/100 复合导线电阻率变化最小, 在拉伸到 45% 条件下电阻变化率仅为 0.71%, 明显低于 80/PANI/100 复合导线(电阻变化率 3.9%) 和 80/100/80 复合导线(电阻变化率 5.7%)。

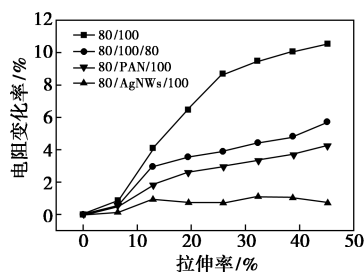


图3 4 种复合导线的电阻变化率曲线

夹心型复合导线相对于相同层数碳纳米管包覆的复合导线具有更低的应变系数, 这是因为在夹心型结构中, 碳纳米管的作用已经发生了变化, 在完全由碳纳米管包覆的结构中, 碳纳米管的搭接网络是提供导电通道的唯一结构, 在拉伸中碳纳米管的相互分离和重新接触是维持导电能力的主要途径, 而

在夹心型结构中,特别是银纳米线构筑成的网络结构成为导电的主要途径,而碳纳米管网络在提供一定导电通道之外,更主要的起到了保护银纳米线网络结构的作用,使之在高拉伸应变条件下依然可以维持良好的导电特性。

3 结论

采用碳纳米管薄膜和氨纶制备具有低应变系数的新型可拉伸复合导线,研究结果表明:(1)通过调节包覆层数以及引入夹心型复合结构,可获得具有不同应变系数的复合导线;(2)包覆碳纳米管薄膜层数越多,复合导线的性能越好,其中 4 层包覆的复合导线在 45% 的拉伸应变下电阻变化率仅为 1.65%;(3)采用聚苯胺、纳米银线等作为夹心层,制得的复合导线的电阻变化率比相同层数碳纳米管薄膜包覆的复合导线更小,银纳米线包覆的夹心型碳纳米管/氨纶复合导线的电阻率变化最小,在拉伸 45% 条件下电阻变化率仅为 0.71%。

参考文献

- [1] Bernholc J, Brenner D, Nardelli M B, et al. Mechanical and electrical properties of nanotubes[J]. Annual Review of Materials Research, 2002, 32: 347-375.
- [2] Baughman R H, Zakhidov A A, De Heer W A. Carbon nanotubes-the route toward applications[J]. Science, 2002, 297 (5582): 787-792.
- [3] De Volder Mfl, Tawfick S H, Baughman R H, et al. Carbon nanotubes: present and future commercial applications[J]. Science, 2013, 339(6119): 535-539.
- [4] Natsuki T, Endo M. Stress simulation of carbon nanotubes in tension and compression[J]. Carbon, 2004, 42 (11): 2147-2151.
- [5] Ozaki T, Iwasa Y, Mitani T. Stiffness of single-walled carbon nanotubes under large strain[J]. Physical Review Letters, 2000, 84(8): 1712-1715.
- [6] Salvétat J P, Briggs G A D, Bonard J M, et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(5): 944-947.
- [7] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381(6584): 678-680.
- [8] Pan S W, Yang Z B, Chen P N, et al. Wearable solar cells by stacking textile electrodes[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2014, 53(24): 6110-6114.
- [9] Ryu S, Lee P, Chou J B, et al. Extremely elastic wearable carbon nanotube fiber strain sensor for monitoring of human motion[J]. Acs Nano, 2015, 9(6): 5929-5936.
- [10] Zu M, Li Q W, Wang G J, et al. Carbon nanotube fiber based stretchable conductor[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(7): 789-793.
- [11] Xu F, Wang X, Zhu Y T, et al. Wavy ribbons of carbon nanotubes for stretchable conductors[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(6): 1279-1283.
- [12] Yang Z B, Deng J, Chen X L, et al. A highly stretchable, fiber-shaped supercapacitor[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(50): 13453-13457.
- [13] Baughman R H. Playing nature's game with artificial muscles[J]. Science, 2005, 308(5718): 63-65.
- [14] Liu Z F, Fang S, Moura F A, et al. Hierarchically buckled sheath-core fibers for superelastic electronics, sensors, and muscles[J]. Science, 2015, 349(6246): 400-404.
- [15] Wang H Y, Liu Z F, Ding J N, et al. Downsized sheath-core conducting fibers for weavable superelastic wires, biosensors, supercapacitors, and strain sensors[J]. Advanced Materials, 2016, 28(25): 4998-5007.
- [16] Zhang Y, Bai W Y, Ren J, et al. Super-stretchy lithium-ion battery based on carbon nanotube fiber[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 29(2): 11054-11059.
- [17] Ren J, Zhang Y, Bai W Y, et al. Elastic and wearable wire-shaped lithium-ion battery with high electrochemical performance[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2014, 53 (30): 7864-7869.
- [18] Cai L, Li J Z, Luan P S, et al. Highly transparent and conductive stretchable conductors based on hierarchical reticulate single-walled carbon nanotube architecture[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(24): 5238-5244.
- [19] Li Q W, Zhang X F, DePaula R F, et al. Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning[J]. Advanced Materials, 2006, 18(23): 3160-3164.
- [20] Li S, Zhang X H, Zhao J N, et al. Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72 (12): 1402-1407.
- [21] Amjadi M, Kyung K U, Park I, et al. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26 (11): 1678-1698.
- [22] Amjadi M, Pichitpajongkit A, Lee S, et al. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite[J]. Acs Nano, 2014, 8(5): 5154-5163.

收稿日期: 2017-04-13

修稿日期: 2018-06-03