

银纳米线薄膜的制备及电磁屏蔽性能研究

卢 健 危 韦 杨 光 高彦峰*

(上海大学材料科学与工程学院,上海 200444)

摘 要 电磁干扰、电磁辐射对人类生产生活的影 响越来越严重,电磁屏蔽材料因而应运而生。目前的电磁屏蔽材料中,金属纳米线具有较高的电导率和可弯折性能,其中银纳米线因具有化学稳定性好、制备成本较低、成膜后易修复、可大批量生产等优势,成为新一代电磁屏蔽材料。以溴化钠和氯化铁为原料制备银纳米线并将其半嵌入到聚氨酯膜形成屏蔽材料。制备的银纳米线@聚氨酯薄膜无需后期热处理,方块电阻达到 $10\Omega/\text{sq}$,当薄膜厚度达到 $5\mu\text{m}$ 时,其电磁屏蔽效能超过 40dB。与此同时,制备的半嵌入式结构银纳米线@聚氨酯薄膜具有优良的耐弯折性能(弯折 500 次方块电阻变化率 <0.5 ,电磁屏蔽效能变化率为 3%)和力学稳定性(粘接 200 次方块电阻变化率 <0.35)。

关键词 电磁辐射,电磁屏蔽,银纳米线,半嵌入式

Preparation of silver nanowire film and its application in electromagnetic shielding

Lu Jian Wei Wei Yang Guang Gao Yanfeng

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract Electromagnetic interference and radiation have more and more influenced human's production and health, thus the electromagnetic shielding materials came into being. Metal nanowires have high conductivity and bendable properties among the existing electromagnetic shielding materials. Especially, the silver nanowires which have the advantages of good chemical stability, low-cost preparation, convenience in mass production have been the new generation of electromagnetic shielding material. The preparation of silver nanowires used sodium bromide and ferric chloride and semi-embedded structure of the nanowires film forming process were introduced. Sheet resistance of the film can reach $10\Omega/\text{sq}$. When the film thickness reached 5 microns, the electromagnetic shielding efficiency was more than 40dB. The semi-embedded silver nanowire@polyurethane structure had excellent bending resistance (bending 500 times, $\Delta R/R_0 < 0.5$, $\Delta SE/SE_0 = 3\%$) and mechanical stability (glue 200 times, $\Delta R/R_0 < 0.35$), which provided an ideal technical solution for the preparation and application of electromagnetic shielding materials.

Key words electromagnetic radiation, electromagnetic shielding, silver nanowire, semi-embedded structure

电子产品在方便人们生活的同时也带来电磁污染、电磁干扰、泄密等问题,不仅影响通信、电子设备的正常工作,对人体健康也有危害。尤其是手机、微波炉等日用电子产品发射的电磁波极大地影响了人体健康。因此,防治电磁辐射成为当务之急,而电磁屏蔽便是其中最为有效的防治手段。

常用的电磁屏蔽材料包括金属材料、磁性材料、导电聚合物、碳基导电复合材料等,良好的电损耗与磁损耗赋予了这些电磁屏蔽材料优异的电磁屏蔽性能。其中,传统金属材料和磁性材料密度较大,随着电子设备向便携式发展,要求电磁屏蔽材料在具备

高屏蔽性能的同时也具有质轻的特点。碳基电磁屏蔽材料是目前研究较多的材料,在质轻便携方面具有更加突出的优势。近年来,随着碳纳米管和石墨烯的出现,掀起了碳系纳米复合电磁屏蔽材料研究的热潮。邱治文等^[1]采用 Ga_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Dy_2O_3 稀土氧化物作为添加剂掺杂碳纳米管制备的屏蔽纸在 175~1600MHz 频段屏蔽效果最优,屏蔽效率达到 30dB。Chen 等^[2]用纳米银颗粒修饰石墨烯,再与聚苯胺(PANI)复合制备的复合材料在 0.4~1.5GHz 频段的屏蔽效率达到 29.33dB。由于碳纳米管成本相对较高,因此普及应用困难。

基金项目:国家优秀青年学者(51325203);上海市科学技术委员会优秀学术带头人项目(15XD1501700);长江学者项目(T2015136)

作者简介:卢健(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为透明导电材料和电磁屏蔽材料。

联系人:高彦峰(1970-),男,教授,主要研究方向为陶瓷粉体的表面改性及节能材料。

银纳米线(AgNWs)电导率高,同时兼具碳基材料质轻、可弯折等性能。Chen 等^[3]制备的 AgNWs@聚乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)复合膜在波长 550nm 处的可见光透过率达到 82.5%时,方块电阻为 10.8Ω/sq。此外,AgNWs 制备过程简单,既可在硬质基底上成膜,又可在有机柔性基底上成膜^[4],因此 AgNWs 可作为一种理想的电磁屏蔽材料^[5-8]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银(AgNO₃,纯度≥99.8%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇(EG,纯度≥99.0%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮[(PVP)K88-96,重均分子量 1.3×10⁶]、PVP K29-32(平均分子量 5.8×10⁴),均购自阿拉丁生化科技股份有限公司;六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O,纯度≥99.0%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;溴化钠(NaBr,纯度≥99.0%),分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;I 型羟丙基甲基纤维素(HPMC,黏度 20000MPa·s),阿拉丁生化科技股份有限公司;脂肪族聚异氰酸酯、乙酸丁酯(纯度≥99.5%),分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司。

场发射扫描电子显微镜(SEM,JSM-7500F 型),日本电子株式会社;场发射透射电子显微镜(TEM,FEI Tecnai G2F20 型),美国 FEI 公司;X 射线衍射仪(XRD,X'pert PRO MPD 型),荷兰帕纳科;法兰同轴测量仪(FYL-800 型),北京鼎荣实创科技有限公司;四探针仪(RTS-4 型),深圳森东宝科技有限公司;离心机(TG16-WS 型),长沙湘瑞重工有限公司。

1.2 多元醇法制备 AgNWs

将 0.36g AgNO₃ 加入 6mL EG 中,避光条件下搅拌至 AgNO₃ 完全溶解得到 AgNO₃ 溶液。将 2 种相对分子质量不同的 PVP(各 0.16g)混合均匀,加入到 44mL EG 中充分搅拌至完全溶解。将上述溶液混合后室温下超声,搅拌至均匀透明的溶液。取 600μmol/L FeCl₃·6H₂O 的 EG 溶液(4mL)和 600μmol/L NaBr 的 EG 溶液(3mL),逐滴滴加到均匀透明的溶液中。将混合好的溶液转移至三颈烧瓶,于 130℃油浴加热 4h,自然冷却至室温,得到 AgNWs 的 EG 溶液。取出反应液,以 2000r/min 转速离心 10min,分离出沉淀物,取上清液。在上清

液中加入一定量无水乙醇,以 6000r/min 转速离心 30min,去除上清液,接着加入一定量无水乙醇,充分振荡后以 4000r/min 转速离心 30min 得到沉淀物。最后,取 10mL 无水乙醇与沉淀物混合、振荡,得到提纯的 AgNWs 分散液(质量浓度为 3.6 mg/mL)。配制质量分数为 1%的 HPMC 水溶液作为成膜剂。将 HPMC 与 AgNWs 分散液按一定比例混合得到涂膜用 AgNWs 浆料,配方见表 1。

表 1 涂膜用 AgNWs 浆料配方

样品编号	配比
A	1mL AgNWs+1mL 乙醇+1mL HPMC
B	2mL AgNWs+1mL HPMC
C	2.5mL AgNWs+0.5mL HPMC

注:样品 A 中 AgNWs 质量浓度为 1.2mg/mL;样品 B 中 AgNWs 质量浓度为 2.4mg/mL;样品 C 中 AgNWs 质量浓度为 3.0mg/mL。

1.3 AgNWs 薄膜的制备

棒涂法制备 AgNWs 薄膜:借鉴 Hu 等^[9]的研究成果,通过棒涂法制备 AgNWs 薄膜。首先将配制的 3 种 AgNWs 浆料分别放入样品瓶,室温下在气浴恒温振荡器中振荡(转速 180r/min),然后取适量溶液利用自动涂膜机涂布到聚对苯二甲酸乙二醇(PET)衬底上,涂膜完成后放入 110℃烘箱中干燥得到 3 种 AgNWs 薄膜样品。

聚氨酯固化法制备 AgNWs@聚氨酯薄膜:将聚氨酯与乙酸丁酯按质量比 1:3 配成混合溶液,于室温真空抽去气泡后备用,将混合溶液涂布到 AgNWs 薄膜,于 70℃固化得到半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品。

1.4 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜测试薄膜样品的微观形貌;采用场发射透射电子显微镜和 X 射线衍射仪表征薄膜样品的结构与物相。

电磁屏蔽测试:将 AgNWs 薄膜裁成直径 11.5cm 的圆形,在 0.3~3000MHz 范围内采用 FYL-800 型法兰同轴测量仪测试 AgNWs 薄膜的电磁屏蔽效能。

方块电阻测试:采用四探针仪测量 AgNWs 薄膜的方块电阻。

弯折实验:将半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜沿被测点中心正反弯折 180°并保持 10s,记作弯折 1 次,展平后用四探针仪测量薄膜的方块电阻。通过弯折实验可以表征 AgNWs 薄膜的耐弯

折性能。

粘接实验:用 3M3951 纤维胶带覆盖在被测样品表面,并将 100g 砝码放到待测样品表面保持 10s,揭去胶带记作粘接 1 次,然后用四探针仪测量薄膜的方块电阻。通过粘接实验可以测试 AgNWs 薄膜与基底附着力的强弱。

2 结果与讨论

2.1 样品微观形貌分析

选用 FeCl_3 和 NaBr 以及 2 种相对分子质量不同的 PVP 协同调节 AgNWs 的生长。图 1(a)为 AgNWs 薄膜样品的 TEM 图。由图看出,AgNWs 薄膜样品的直径约为 40nm,其长径比(线长:直径)大于 1000,直径均匀且表面光滑。图 1(b)为滴涂在(111)晶面 Si 片上的 AgNWs 薄膜样品的 SEM 图。由图看出,AgNWs 薄膜样品由致密的 AgNWs 组成,无其他形貌的纳米粒子,线长在 50~80 μm 。图 1(c)为滴涂在(111)晶面 Si 片上的半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品的 SEM 图。由图看出,绝大部分 AgNWs 在有机物中相互交叉并被有机物

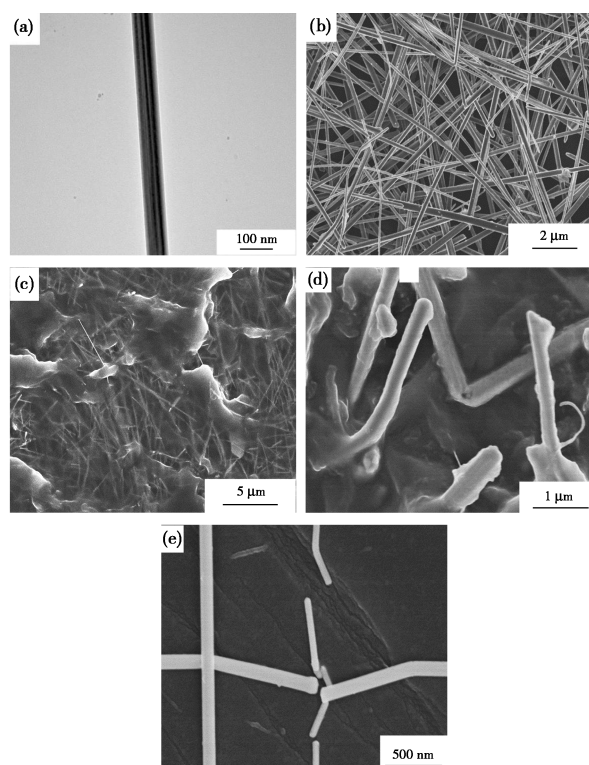


图 1 AgNWs、半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品的微观形貌图

[(a)AgNWs 薄膜样品的 TEM 图;(b)AgNWs 薄膜样品的 SEM 图;
(c)半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品的 SEM 图;
(d)半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品弯折后的 SEM 图;
(e)AgNWs 薄膜样品弯折后的 SEM 图]

包裹固定,只有少数 AgNWs 裸露出来。图 1(d)为半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品弯折后的 SEM 图。由图可知:采用聚氨酯固化法制备的 AgNWs@聚氨酯薄膜样品在弯折之后,虽然 AgNWs 也被折断,但在聚氨酯包裹下,AgNWs 仍保持连接状态;固化后的薄膜样品柔性较好,其表面未看到清晰的折痕。图 1(e)为 AgNWs 薄膜样品弯折后的 SEM 图。由图看出:棒涂法制备的 AgNWs 薄膜样品断裂明显;由于棒涂法的基底采用 PET 薄膜,所以在其表面可以看到明显的折痕。

2.2 XRD 分析

图 2 为 AgNWs 薄膜样品的 XRD 谱图。由图看出,AgNWs 薄膜样品在衍射角 $2\theta = 38.62^\circ$ 、 45.10° 、 64.80° 、 78.32° 和 81.84° 处的衍射峰,分别对应(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,与银的标准谱图(JCPDS:04-7083)相一致。除了这些衍射峰之外图中没有出现其他杂质峰,说明合成的 AgNWs 为面心立方结构。AgNWs 薄膜样品的峰型尖锐且半峰宽较窄,说明其结晶度很高。另外,由图还可以看出,(111)晶面对应的衍射峰最强(峰值 7595cm^{-1}),与(200)晶面的衍射峰强度(峰值 709cm^{-1})的比值达到 10.7,是理论值(2.5)的 4 倍多^[10]。这表明合成的 Ag 晶体在成核生长过程中,(111)晶面的生长速率远大于其他晶面的生长速率,导致材料主要沿一维方向生长,进而生成 AgNWs。

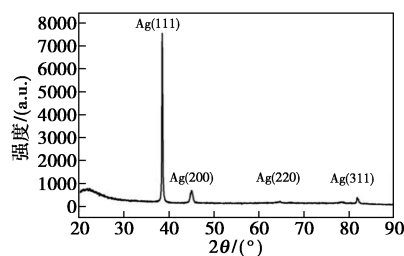


图 2 AgNWs 薄膜样品的 XRD 谱图

2.3 电导率研究

2.3.1 电磁屏蔽机理

电磁屏蔽是指利用屏蔽材料阻隔或者衰减被屏蔽区域与外界电磁能量传播。屏蔽材料的屏蔽性能由屏蔽效能(SE)决定,电磁屏蔽通常具有 3 种衰减机理:(1)在入射表面由阻抗突变引起的电磁波的反射衰减(SE_R);(2)未被反射而进入屏蔽体的电磁波被材料吸收的衰减(SE_A);(3)在屏蔽体内部的多次反射衰减(SE_B)。材料的屏蔽关系见式(1):

$$SE_{\text{total}} = SE_R + SE_A + SE_B \quad (1)$$

式中, SE_{total} 为材料的总屏蔽效能,dB。

当 $SE_{\text{total}} > 10\text{dB}$ 时, SE_B 可忽略不计。利用公式(2)计算电磁波通过屏蔽材料的屏蔽效能:

$$SE_{\text{total}} = -10\log(P_t/P_0) \quad (2)$$

式中, P_t 、 P_0 分别为有屏蔽体、无屏蔽体时某点的电场强度, V/m 。

对于 AgNWs 薄膜而言,其电磁屏蔽机理主要是反射衰减,影响屏蔽效能的主要是电导率。

2.3.2 电磁屏蔽效能与电导率研究

图 3(a)为棒涂法制备的厚度不同的 AgNWs 薄膜样品的电磁屏蔽效能图。由图可以看出:随着 AgNWs 浆料质量浓度的增加,样品 B 的电磁屏蔽效能最大;而且随着薄膜厚度的增加,其电磁屏蔽效能也有一定的增强,但增幅较小。

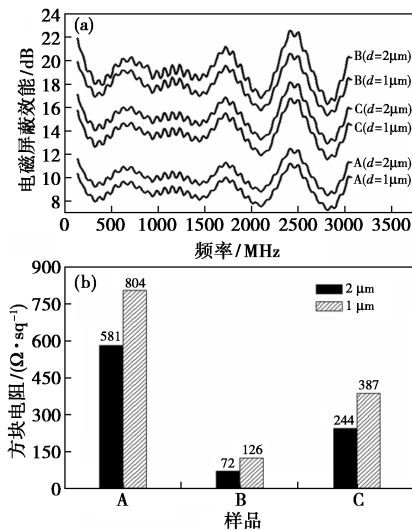


图3 棒涂法制备的厚度不同的 AgNWs 薄膜样品的电磁屏蔽效能图和方块电阻图

[(a)电磁屏蔽效能;(b)方块电阻]

注: d 为厚度。

图 3(b)为棒涂法制备的厚度不同的 AgNWs 薄膜样品的方块电阻图。由图看出:薄膜厚度为 $2\mu\text{m}$ 时,样品 A、B、C 的方块电阻分别为 $581\Omega/\text{sq}$ 、 $72\Omega/\text{sq}$ 、 $244\Omega/\text{sq}$;薄膜厚度为 $1\mu\text{m}$ 时,样品 A、B、C 的方块电阻分别为 $804\Omega/\text{sq}$ 、 $126\Omega/\text{sq}$ 、 $387\Omega/\text{sq}$ 。由此可知,随着 AgNWs 浆料质量浓度的增加,样品 B 的方块电阻最小;而且相同的样品其厚度不同时呈现出厚度加倍,方块电阻降低为原来的 $2/3$ 的现象。由于 AgNWs 浆料质量浓度和薄膜厚度对电磁屏蔽效能和方块电阻的影响规律具有很好的相关性,因此可知方块电阻越小,薄膜样品的电磁屏蔽效能越优。这是因为 AgNWs 属于电导率较高的金属材料(如银、铜),其电磁屏蔽机理主要是反射衰减。随着 AgNWs 浆料质量浓度的增加或薄膜厚度的增

加,薄膜中出现大量可自由移动的载流子,导致方块电阻减少的同时增强了反射衰减,进而提高了电磁屏蔽效能。

图 4 为 AgNWs 薄膜(样品 B)和半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品弯折前后的电磁屏蔽效能图及弯折前的方块电阻图。由图 4(a)可知,半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜电磁屏蔽效能优于 AgNWs 薄膜(样品 B),前者电磁屏蔽效能几乎是后者的 2 倍(即相同条件下半嵌入结构薄膜屏蔽后是棒涂法薄膜屏蔽后电场强度的 $1/100$)。这是因为聚氨酯固化过程中产生较大的内部应力,使得 AgNWs 网络连接更为致密,AgNWs@聚氨酯薄膜中出现大量可自由移动的载流子,使得其方块电阻更小。对比弯折前后电磁屏蔽效能的变化,发现半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜的变化很小[电磁屏蔽效能平均值(SE_{ave})= 36dB ,电磁屏蔽效能变化率($\Delta SE/SE_0$)= 3%],而棒涂法制备的 AgNWs 薄膜(样品 B)的变化较大($SE_{\text{ave}} = 18\text{dB}$, $\Delta SE/SE_0 = 14\%$)。这是因为固化后的 AgNWs@聚氨酯薄膜柔性较好,薄膜弯折后几乎可以完全恢复原状,因此使得弯折断裂的 AgNWs 网络重新接触并保持良好的屏蔽效果;而棒涂法制备的 AgNWs 薄膜(样品 B)不具备柔性,弯折断裂的 AgNWs 不能重接,导致电阻率明显变大、电磁屏蔽效能变小。

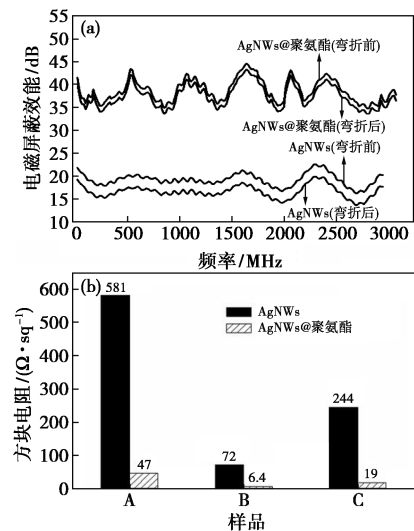


图4 AgNWs 薄膜、半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品弯折前后的电磁屏蔽效能图及弯折前的方块电阻图

[(a)电磁屏蔽效能;(b)方块电阻]

图 4(b)为厚度 $2\mu\text{m}$ 时半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品和 AgNWs 薄膜弯折前的方块电阻图。由图可知:AgNWs 薄膜(样品 B)的方块电

阻最小,为 $72\Omega/\text{sq}$,而 AgNWs@聚氨酯薄膜方块电阻达到 $6.4\Omega/\text{sq}$ 。相同配比条件下,AgNWs@聚氨酯薄膜方块电阻明显小于棒涂法制备的 AgNWs 薄膜。

图 5 为 AgNWs@聚氨酯薄膜在典型碳基电磁屏蔽材料中所处的位置。由图可以看出制备的 AgNWs@聚氨酯薄膜的方块电阻和电磁屏蔽效能最好,分别为 $3.6\Omega/\text{sq}$ 和 43dB ,其综合性能优于目前报道的大部分碳基材料^[11-19]且这种半嵌入式结构还具有节省原料以及易施工、维护等优点。

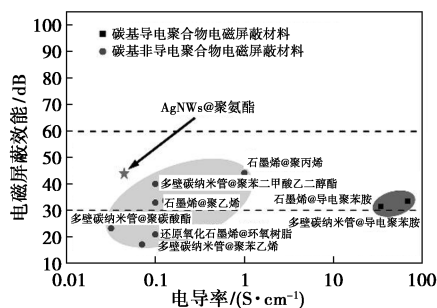


图 5 AgNWs@聚氨酯薄膜在典型碳基电磁屏蔽材料中所处的位置

2.4 耐久性研究

在厚度 $5\mu\text{m}$ 、方块电阻为 $3.6\Omega/\text{sq}$ 条件下, AgNWs 薄膜样品、半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品电导率随弯折次数的变化曲线图见图 6(a);相同条件下,2 个样品电导率随粘接次数的变化曲线图见图 6(b)。由图可以看出:半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品的方块电阻比 AgNWs 薄膜样品的方块电阻变化缓慢;弯折 100 次左右,

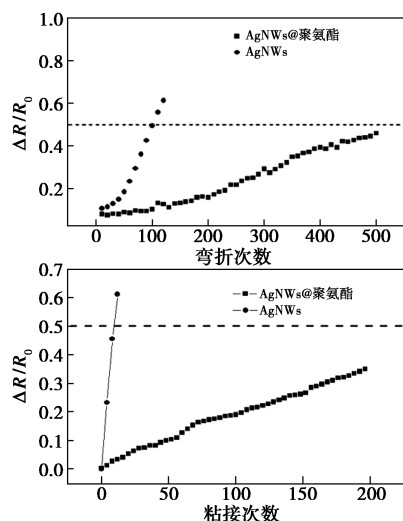


图 6 AgNWs 薄膜样品、半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品电导率随弯折次数(a)、粘接次数(b)的变化曲线图

AgNWs 薄膜样品方块电阻变化率 ($\Delta R/R_0$) 超过 50%,而半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品方块电阻经过 500 次弯折之后 $\Delta R/R_0$ 才达到 50%,所以 AgNWs@聚氨酯薄膜样品耐折性是 AgNWs 薄膜样品的 5 倍。 $\Delta R/R_0$ 达 50% 时, AgNWs 薄膜样品可粘结次数只有 20 次,而半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜样品可达 200 余次,后者是前者的 10 多倍。由此可知,半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜的耐折性和可粘结性优异,与 AgNWs 薄膜相比,经过 500 次弯折之后 AgNWs@聚氨酯薄膜仍具有较好的屏蔽效果。

3 结论

以 FeCl_3 和 NaBr 为原料制备出高长径比 AgNWs,通过对比用 HPMC 与不同浓度 AgNWs 混合溶液所涂薄膜的方块电阻,确定制备 AgNWs 的最佳成膜浓度为 2.4mg/mL 。利用聚氨酯的聚合作用制备了高电导率,耐弯折、耐粘接性能良好的 AgNWs@聚氨酯薄膜。弯折 500 次后,AgNWs@聚氨酯薄膜的 $\Delta R/R_0 < 0.5$, $\Delta SE/SE_0 = 3\%$;粘接 200 次后, $\Delta R/R_0 < 0.35$,提高了 AgNWs 薄膜的电磁屏蔽性能和耐候性。半嵌入式结构 AgNWs@聚氨酯薄膜在电磁屏蔽领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 邱治文,孙晓刚,庞志鹏,等.稀土氧化物掺杂碳纳米管屏蔽纸[J].化工进展,2018,37(1):236-241.
- [2] Chen Y, Li Y, Yip M, et al. Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline composites filled with graphene decorated with metallic nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2013, 80: 80-86.
- [3] Chen S, Cui Q, Guo X. Annealing-free solution-processed silver nanowire-polymer composite transparent electrodes and flexible device applications[J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2015, 14(1): 36-41.
- [4] Jiang Y, Xi J, Wu Z, et al. Highly transparent, conductive, flexible resin films embedded with silver nanowires[J]. Langmuir, 2015, 31(17): 4950-4957.
- [5] Xu L, Li H, Xia J, et al. Graphitic carbon nitride nanosheet supported high loading silver nanoparticle catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Materials Letters, 2014, 128: 349-353.
- [6] Jing M, Han C, Li M, et al. High performance of carbon nanotubes/silver nanowires-PET hybrid flexible transparent conductive films via facile pressing-transfer technique [J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9(1): 1-7.

(下转第 113 页)