

文章编号: 1671-0444(2018)05-0698-05

碳纳米管/纳米银可拉伸电极的 制备及柔性天线的研究

刘中胜¹, 刘遵峰²

(1. 常州大学 材料与工程学院, 江苏 常州 213164;
2. 南开大学 药物化学生物学国家重点实验室, 天津 300071)

摘要: 采用化学还原法合成纳米银颗粒, 将此材料沉积在碳纳米管薄膜上, 然后裹在预拉伸的橡胶纤维上, 从而制备出基于碳纳米管/纳米银的可拉伸电极, 并将终端开路的双碳纳米管/纳米银电极张开, 获得柔性可拉伸的偶极子天线。试验结果表明: 这种柔性天线的应变高达 120%, 且能够进行机械调谐; 同时, 柔性天线可在 120% 的应变下反复拉伸 4 000 次后, 回波损耗基本保持不变。

关键词: 碳纳米管/纳米银; 拉可伸电极; 偶极子天线; 机械调谐

中图分类号: TN 823⁺.26

文献标志码: A

Preparation of Carbon Nanotubes/Nanosilver Stretchable Electrode and Study on Flexible Antenna

LIU Zhongsheng¹, LIU Zunfeng²

(1. College of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. State Key Laboratory of Medicinal Chemical Biology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Silver nanoparticles were synthesized by chemical reduction method. The silver nanoparticles were deposited on the carbon nanotube film and then the film was wrapped on the pre-stretched rubber fiber to prepare a carbon nanotubes/nanosilver stretchable electrode. A stretchable dipole antenna was obtained by two carbon nanotube/nanosilver electrode oriented end to end on the same axis, with the feedline connected to the two adjacent ends. Experimental results show that the strain of this flexible antenna is up to 120%, and can be mechanical tunable. At the same time, the flexible antenna can be repeatedly stretched up to 4 000 times at 120% strain, while reflection power is almost constant.

Key words: carbon nanotubes/nanosilver; stretchable electrode; dipole antenna; mechanical tunable

柔性可拉伸天线是一种新概念天线, 其利用柔性材料可弯曲和可拉伸的特点使得整个天线结构具备弯曲性和拉伸性。柔性可拉伸天线具有诸多优点, 例如质量小、可折叠, 甚至能够贴在其他对象的表面, 如汽车玻璃、服饰表面等^[1-3], 特别适合用于便携式设备。

目前, 对可拉伸柔性天线的研究主要有两种方法。一是基于可拉伸衬底以及天线结构的形状展开。文献[4]研究一种高电导率硅胶的天线结构, 在此天线使用范围内拉伸应变可达 60%; 文献[5]研究一种拉伸应变为 30% 的半圆形弹簧状天线。上述天线仅具备小幅度的可拉伸性, 在可穿戴通信领域应用时会

收稿日期: 2017-04-05

项目基金: 国家自然科学基金资助项目(U1533122)

作者简介: 刘中胜(1991—), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 研究方向为柔性电子器件的制备与应用, E-mail: 13222539532@163.com

刘遵峰(联系人), 男, 教授, E-mail: liuzunfeng@nankai.edu.cn

受到很多限制,因此研制能适应较大形变的天线显得尤为重要。二是在可拉伸基板上加工曲线状的液态金属微流道,并在液态金属微流道内填充液态金属或液态金属合金。文献[6]介绍了一种微流道设计方法及一种具有良好的拉伸和压缩性能的液态金属天线制备方法,这种天线工作共振频率会随着拉伸而减小。文献[7]报道了一种可拉伸液态金属天线的制备方法,并对天线的力学及传播性能进行测试,发现得到的液态金属天线中心频率可以机械调谐,但液态金属泄露的危险不容忽视。

鉴于目前柔性天线存在的问题,优先制备高强度、大拉伸和导电性好的弹性电极具有重要的研究意义。目前,可拉伸电极基本上都采用预拉伸-释放预拉伸的方法^[8-9]进行制备,因为当电极被拉伸时(不能超过预拉伸的幅度),其导电通路总长基本保持不变,这样能最大程度地保证可拉伸电极导电性的稳定。例如,文献[8]采用预拉伸-释放预拉伸的方法,将碳纳米管裹在预拉伸的橡胶芯上,再释放预拉伸,从而制备出应变达1320%的弹性电极,并且电阻保持相对稳定。

本文基于碳纳米管/纳米银的复合导电薄膜,采用预拉伸-释放预拉伸的方法,制备电阻稳定的可拉伸电极,其中合成的纳米银用于提高可拉伸电极的导电性。通过将两个几乎完全相同的电极和 SMA (SubMiniature version A) 连接器连接,获得了高强度、大拉伸幅度及高性能的柔性可拉伸天线。

1 试验

1.1 原料

AgNO_3 (阿拉丁试剂公司, AR), NaBH_4 (上海化学试剂站分装厂, AR), NaOH (北京化工厂, AR), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), K30 (国药集团化学试剂有限公司, AR), 碳纳米管薄膜(化学气相沉积法制得), 橡胶(美国科腾公司, G-1651H), 3.5 mm SMA 连接器。

1.2 纳米银的制备

本文采用化学还原法合成纳米银^[10]。 NaBH_4 作为还原剂,还原 AgNO_3 ,采用 PVP 作为分散保护剂,利用超声振荡并加以剧烈搅拌制备纳米银粉。将 AgNO_3 粉末溶解在去离子水中,然后加入表面活性剂 PVP 并充分搅拌得到氧化液,将 NaBH_4 和 NaOH 溶解在去离子水中得到还原液。在超声振荡和恒温磁力搅拌下,以 30 滴/min 的速度将氧化液滴加到还原液中,控制温度恒定至反应结束,用去离

子水洗涤反应产物并超声振荡分散,以 10 000 r/min 的速度离心分离,用乙醇、丙酮洗涤沉淀物两次,再次高速离心分离后于 40 °C 下真空干燥 3 h,得到纳米银粉。

1.3 可拉伸电极的制备

先将橡胶纤维预拉伸至原长的 6 倍,接着在橡胶纤维上喷涂一层橡胶,以增加橡胶纤维的黏性,再将制备好的纳米银沉积在碳纳米管薄膜上以提高碳纳米管的导电性,接着将碳纳米管/纳米银包裹在橡胶纤维上,其中一面含有纳米银的碳纳米管薄膜是朝内裹在橡胶纤维上的,最后缓慢释放预拉伸,从而获得碳纳米管/纳米银可拉伸电极,制备过程如图 1 所示。

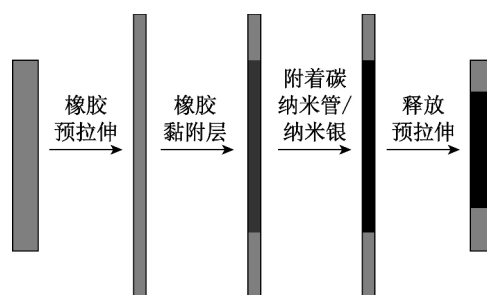


图 1 碳纳米管/纳米银可拉伸电极的制备流程图

Fig. 1 Preparation of the carbon nanotubes/nanosilver stretchable electrode

1.4 柔性天线的制备

两根几乎完全相同的碳纳米管/纳米银可拉伸电极,将其一端分别与 3.5 mm 的 SMA 连接器相连接。偶极子天线结构示意图如图 2 所示,其中,1 和 2 是碳纳米管/纳米银可拉伸电极,作为天线的辐射单元,3 是 3.5 mm SMA 连接器。在可拉伸电极与 SMA 连接器的接口处,利用银浆降低两者之间的接触电阻,待银浆完全干燥后,用环氧树脂固定接口处,进一步提升天线的稳定性。

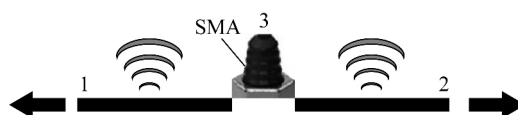


图 2 偶极子天线结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the dipole antenna

1.5 分析仪器

SUPRA55 型场发射扫描电子显微镜(SEM)(德国 Zeiss 公司)用于观察采用化学还原法合成的纳米银的形貌,Keithley 型 2400 数字源表(比利时 Tektronix 公司)用于测试可拉伸电极在不同应变下的电阻,E8363C 型网络分析仪(美国 Keysight 公司)用于测试碳纳米

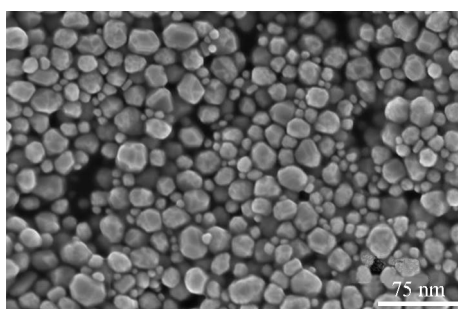
管/纳米银柔性可拉伸天线的回波损耗。

2 结果与讨论

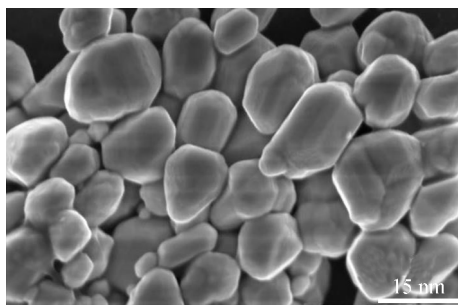
2.1 SEM 图像分析

2.1.1 纳米银颗粒的 SEM 图像分析

利用化学还原法制备的纳米银,在超声振荡干燥后在不同放大倍数下拍摄得到的纳米银颗粒 SEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,制备出的纳米银颗粒的粒径在 16 nm 左右,且在分散剂的作用下,纳米银颗粒未发生明显的团聚现象,分散性较好。



(a) 纳米银 (低倍)



(b) 纳米银 (高倍)

图 3 纳米银颗粒的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the nanosilver particles

2.1.2 碳纳米管薄膜的 SEM 图像分析

试验中,碳纳米管薄膜通过化学气相沉积(CVD)而制得。碳纳米管的形貌如图 4 所示,此碳纳米管的外径在 10~50 nm 之间。

2.1.3 碳纳米管/纳米银可拉伸电极的 SEM 图像分析

采用预拉伸-释放预拉伸的方法,制备出碳纳米管/纳米银可拉伸电极,其中将一面含有纳米银的碳纳米管薄膜朝内裹在橡胶纤维上,这样有利于保护纳米银层,使得相对比较稳定的碳纳米管薄膜始终处在电极外侧。可拉伸电极在自然状态下的 SEM 图如图 5 所示。由图 5 可知,图中的褶皱结构为释放预拉伸时橡胶的挤压力促使碳纳米管/纳米银导电层变形而形成。褶皱结构有利于可拉伸电极的电阻保持相对稳定。这是因为当电极被拉伸时,拉伸幅度需小于预拉伸幅度,

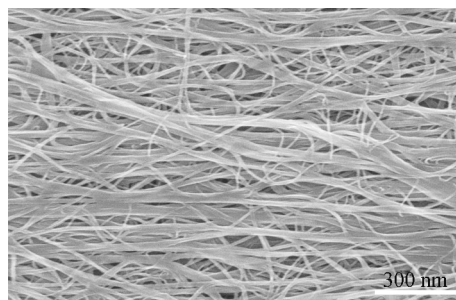


图 4 碳纳米管薄膜的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of the carbon nanotubes sheet

电极导电层的总长基本保持不变。

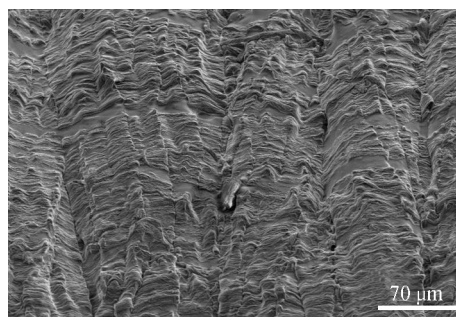


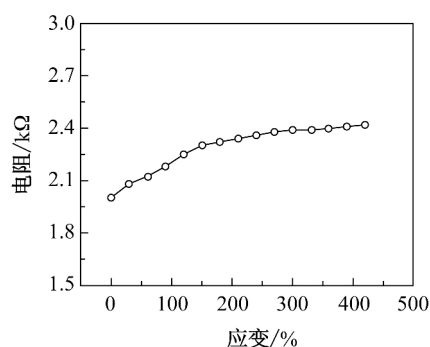
图 5 碳纳米管/纳米银可拉伸电极的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of the carbon nanotubes/nanosilver stretchable electrodes

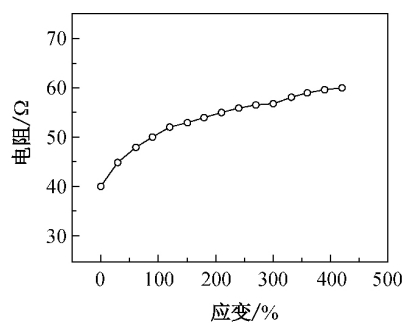
2.2 可拉伸电极的导电性能测试

2.2.1 纳米银对可拉伸电极的导电性能影响

为了探究纳米银对碳纳米管/纳米银可拉伸电极导电性能的影响。在使用相同层数的碳纳米管薄膜的前提下,分别制备了纯碳纳米管和碳纳米管/纳米银可拉伸电极,并在不同应变下,对其导电性能进行测试。碳纳米管可拉伸电极和碳纳米管/纳米银可拉伸电极在不同应变下与电阻之间的变化关系分别如图 6(a)和 6(b)所示,其中电极在自然状态下的长度均为 20 mm。由图 6 可以看出,在自然状态下,电极的电阻从 2.01 kW 降低至 40 W,且随着应变的增大,两者电阻均随之增大,表明纳米银对可拉伸电极的导电性能有明显提升作用。



(a) 碳纳米管



(b) 碳纳米管/纳米银

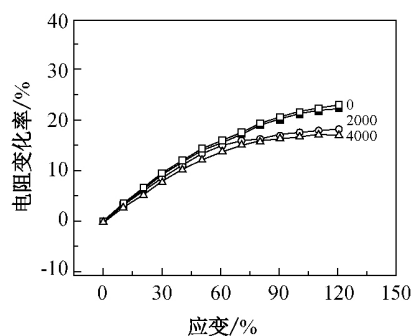
图6 碳纳米管和碳纳米管/纳米银可拉伸电极的应变与电阻之间的关系

Fig. 6 Relations between strain and resistance of the carbon nanotubes and carbon nanotubes/nanosilver stretchable electrodes

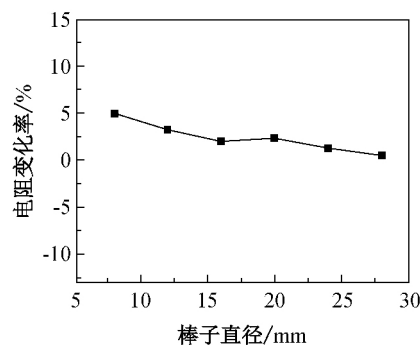
2.2.2 碳纳米管/纳米银可拉伸电极的稳定性测试

通过上千次循环拉伸、绕棒弯曲以及采用不同温度来测试碳纳米管/纳米银可拉伸电极的稳定性。在不同机械外力和温度下,碳纳米管/纳米银可拉伸电极的电阻变化关系如图7所示。

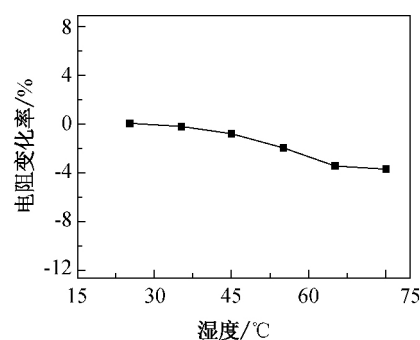
图7(a)是20 mm长的碳纳米管/纳米银电极在120%的应变下循环拉伸0、2 000、4 000次后,测试电极在不同应变下与电阻的变化关系。从图7(a)中可以看出,电极循环拉伸2 000和4 000次的测试结果基本相同,表明电极循环拉伸2 000次时其导电性能基本稳定。同时,将电极绕在不同直径的棒子上以测试电极弯曲时的导电性能,测试结果如图7(b)所示,可以看出电极绕在较小直径的棒子上时,即较大的弯曲幅度,电极的电阻仅增加了5%。图7(c)为电极在自然状态时温度与电阻的变化之间的关系。由图7(c)可知,随着温度的升高,电极的电阻随之下降。这可能是由于橡胶受热体积膨胀,挤压了碳纳米管/纳米银导电层,使纳米银颗粒之间的接触更加紧密,从而降低了电阻。同时,在25~75℃的范围内,电极的电阻仅降低了4%。上述试验表明,碳纳米管/纳米银可拉伸电极的强度高、弯曲性好,且能应用在25~75℃的环境下。



(a) 循环拉伸测试



(b) 弯曲测试



(c) 不同温度测试

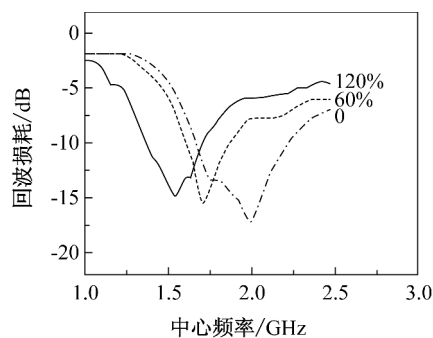
图7 在不同机械外力和温度下,碳纳米管/纳米银可拉伸电极的电阻变化关系

Fig. 7 Relations between strain and resistance change of the carbon nanotubes/nanosilver stretchable electrodes at mechanical behavior and temperature

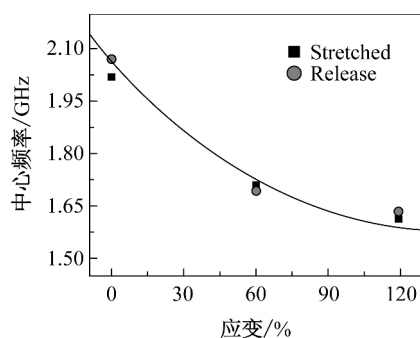
2.3 可拉伸天线的性能测试

作为概念证明,将碳纳米管/纳米银可拉伸电极制成了一个偶极子天线。碳纳米管/纳米银可拉伸天线性能的相关测试如图8所示。为确定天线在应变高达120%(可拉伸部分的应变)时的天线性能,利用网络分析仪测试了天线在不同应变下的回波损耗。图8(a)展示出了这种偶极子天线在不同应变下的回波损耗和中心频率。天线在应变为0、60%和120%时的回波损耗分别为-16.8、-15.9和-14.6 dB。即使是在120%应变下,其回波损耗依然为-14.6 dB,这表明天线即使在大应变下(达到120%)也能保持高质量的辐射。

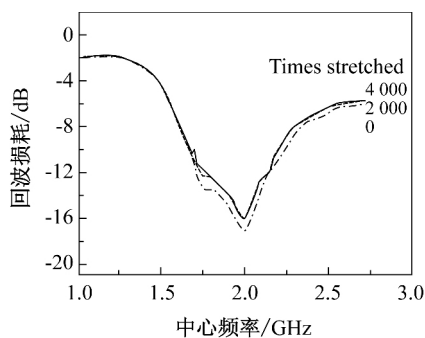
通常偶极子天线的中心频率(f , MHz)可以通过简单的方程 $f=143/(l \cdot \epsilon_{\text{eff}}^{0.5})$ 估算,其中, l 为天线的长度(m), ϵ_{eff} 为导体周围环境的有效介电常数(橡胶和空气)。试验中 $l=l_0+l_s$,其中, l_0 为不可拉伸部分的长度, l_s 为可拉伸部分的长度。如图8(b)所示,当天线的应变增加时(即天线长度增加),中心频率相应减小,天线的长度与中心频率之间呈负相关



(a) 不同应变下的回波损耗测试



(b) 中心频率与应变之间的关系



(c) 多次循环拉伸后的回波损耗测试

图8 碳纳米管/纳米银可拉伸天线在不同应变下的性能测试

Fig. 8 Performance test of the carbon nanotubes/nanosilver stretchable antenna at different strains

关系。天线从自然状态拉伸至120%应变,中心频率则从2.02 GHz下降为1.61 GHz,与理论基本一致。缓慢地释放应变后,中心频率从1.61 GHz恢复到2.02 GHz。这种可逆调谐能力证明了可拉伸天线的实用性。在原长状态下,对称天线的一端长度为25 mm,其中可拉伸部分的长度为8 mm,在橡胶和空气的环境中 ϵ_{eff} 的值为2.05。由于中心频率的大小可以通过天线尺寸来控制,所以通过控制天线的尺寸,可以获得所需的中心频率。

通过在120%应变下循环拉伸天线以研究碳纳

米管/纳米银可拉伸天线的耐久性能,结果如图8(c)所示。由图8(c)可知,即使天线被拉伸超过4 000次,天线的中心频率与初始测量值几乎相同且回波损耗前后变化不大(约相差5.8%)。因此,采用碳纳米管/纳米银可拉伸电极制成的柔性天线,即使在4 000次的循环拉伸后,天线的性能基本不变。

3 结 语

基于碳纳米管/纳米银可拉伸电极制成的天线,其不但形变大、强度高,而且在大形变下依然能够高效传播信号,同时,该天线表现出中心频率可调控的特性。这为未来制备高强度、大形变且性能稳定的柔性可拉伸天线奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] YANG H L, YAO W, YI Y, et al. A dual-band low-profile metasurface-enabled wearable antenna for WLAN devices[J]. Progress in Electromagnetics Research C, 2016, 61:115-125.
- [2] KIM D H, VIVENTI J, AMSDEN J J, et al. Dissolvable films of silk fibroin for ultrathin conformal bio-integrated electronics [J]. Nature Materials, 2010, 9(6): 511-517.
- [3] XU L Z, GUTBROD S R, BONIFAS A P, et al. 3D multifunctional integumentary membranes for spatiotemporal cardiac measurements and stimulation across the entire epicardium[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3329-3339.
- [4] LI Z, LE T, WU Z, et al. Rational design of a printable, highly conductive silicone-based electrically conductive adhesive for stretchable radio-frequency antennas [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(3): 464-470.
- [5] HUSSAIN A M, GHAFAR F A, PARK S I, et al. Metal/polymer based stretchable antenna for constant frequency far-field communication in wearable electronics [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(42): 6565-6575.
- [6] SO J H, THELEN J, QUSBA A, et al. Reversibly deformable and mechanically tunable fluidic antennas [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(22): 3632-3637.
- [7] KUBO M, LI X, KIM C, et al. Stretchable microfluidic radiofrequency antennas[J]. Advanced Materials, 2010, 22(25): 2749-2752.
- [8] XU F, WANG X, ZHU Y, et al. Wavy ribbons of carbon nanotubes for stretchable conductors[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(6): 1279-1283.
- [9] WANG H, LIU Z, DING J, et al. Conducting fibers: Downsized sheath-core conducting fibers for weavable superelastic wires, biosensors, supercapacitors, and strain sensors[J]. Advanced Materials, 2016, 28(25): 4946-4946.
- [10] 樊新,黄可龙,刘素琴,等.化学还原法制备纳米银粒子及其表征[J].功能材料,2007,38(6):996-999.

(责任编辑:杜佳)