

# 纳米纤维素墨水在印刷电子器件中的应用

文/范迎春 贺薇 丁艳荣 孙加振

纤维素是一种高分子化合物，有较高的聚合度，它作为植物细胞壁的重要组成部分，是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖，占植物界碳含量的50%以上，取之不尽、用之不竭。作为世界上含量最丰富的可再生资源，纤维素将对未来的复合材料、柔性电子有着重大且深远的影响。

纳米纤维素（NCC）是天然高分子的一种，可从大自然中获得，比如从木材、棉花、亚麻、谷物和水稻的秸秆和甘蔗渣中提取。NCC是直径不高于100nm且长度为微米级的纤维或者晶体，因其生物可分解和轻量化等特性，强度甚至可高于一般的金属制品。NCC可以分为三种：纤维素纳米纤丝（CNF）、纤维素纳米晶体（CNC）、细菌纤维素（BC）。NCC作为纤维素的纳米尺度单元，相较于传统的纤维素有着更好的性能，柔性强、热稳定性好，具有良好的光学性能和力学性能，可应用于柔性印刷和大规模印刷，能作为优秀的绝缘材料用于下一代“绿色”电子器件，在印刷电子领域应用前景广阔。

## NCC的制备

目前，制备NCC的方法主要有

三种，即物理机械法、化学法以及生物酶解法。

### 1. 物理机械法

物理机械法是指利用高压均质、研磨、冷冻破碎、高强度超声破碎等方法产生的外力来破坏纤维素内部的紧密结构，得到纳米尺度的纤维素纤维。通过机械法产生的NCC在不会产生任何电荷基团的同时还可以保持其原始的化学结构，此法制备的NCC有较大的表面积且含大量的氢键，具有完整的晶体结构，适用于工业化生产。此外，物理法不需要加入太多的化学试剂，对环境污染较小。

### 2. 化学法

化学法常常被用来制备以及改性NCC，目前主要有酸水解法和TEMPO氧化法两种方法。

#### (1) 酸水解法

酸水解法是指纤维素在酸中进

行水解，将纤维素大分子中的无序部分去除，结晶部分因具有抗酸性而保持完整，从而将纤维素转化为NCC晶体。水解法最早于1947年被Nickerson和Habrle提出，他们利用盐酸和硫酸的混合溶液对纤维素进行水解制备了纤维素纳米晶。不同酸水解得到的NCC性质也有所不同，可使用不同的酸水解来制备符合需求的NCC。但是目前酸水解制备NCC主要用的是无机强酸，如盐酸和硫酸，因腐蚀性强不利于设备的长期使用与维护，对环境也有破坏性。因此，在酸水解时应注意对这类无机强酸的催化剂的处理。近年来，酸水解法也会与微波和超声等手段进行结合，以便加强酸对纤维素的穿透从而提高NCC的制备效率。

#### (2) TEMPO (2,2,6,6-四甲基

哌啶氧化物) 氧化法

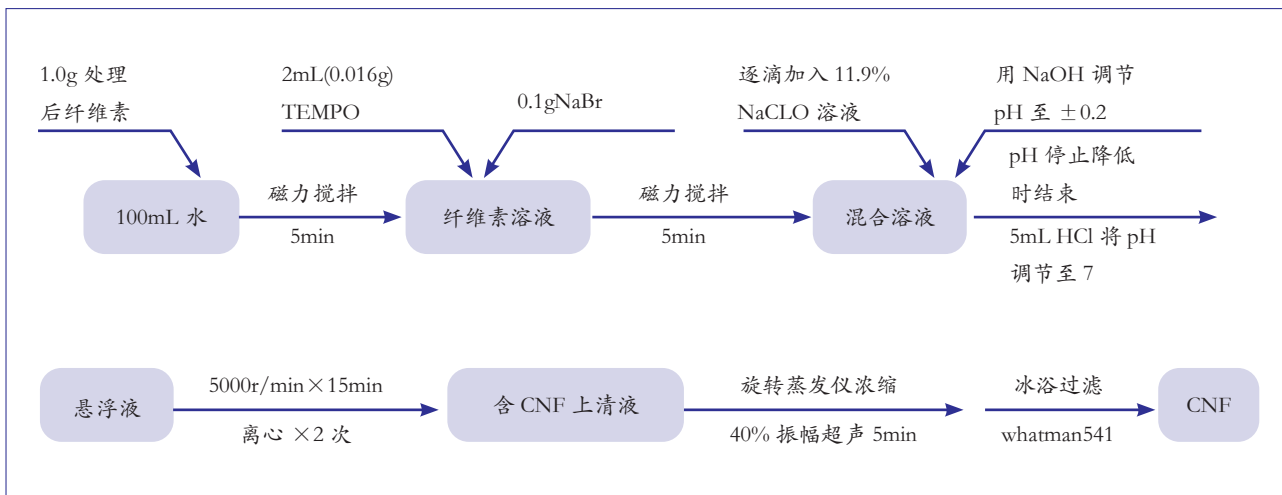


图 1 TEMPO 氧化制备 CNF 流程图

氧化法制备NCC的过程如图1所示。作为一种温和的氧化剂，TEMPO可选择性地将纤维素C6位的伯羟基（-OH）氧化为羧基（-COOH），使纤维素纤丝间产生斥力，从而降低纤丝间的氢键作用力，可进一步施加机械力作用实现彼此分离。TEMPO氧化纤维素过程中，纤维素微纤维间作用力减弱，利用这个特点可以实现对NCC的高效提取。TEMPO氧化法的氧化条件温和，对环境污染较小，这种方法制得的NCC尺寸均匀且分散性好，使得纤维素纳米纤维进一步实现功能化。但是此法成本较高，且制得的NCC性能不稳定。TEMPO氧化法制得的NCC被广泛应用在电子产品、包装、造纸等领域，目前国内针对TEMPO制备NCC的研究尚不成熟。

### 3. 酶解法

酶解法是较环保的一种方法，纤维素酶系由内切 $\beta$ 葡萄糖酶、外切 $\beta$ 葡萄糖酶和 $\beta$ 葡萄糖苷酶三者组

成，可通过三者间的相互作用来制备NCC。上述三者分别作用在不同位置有着不同的作用，三者缺一不可。但是酶解反应过程对溶剂、pH值、温度条件等都有很高的要求，且制备时间较长，要求保证酶的活性。近年来，生物酶处理法通常与其他化学法和物理机械法配合使用来制备NCC，采用物理化学生物相结合的方法不仅能节省能源，还能提高NCC的制备效率。酶解法环保且所需材料可再生，在追求可持续发展和绿色发展的当代发挥着重要作用。

基于NCC的种种优势，我们可以在原有印刷墨水的基础上加入NCC材料或将其他材料与NCC材料混合制成NCC墨水，通过不同的打印技术可获得具有更优良性能的电子器件。

## 印刷电子器件

印刷电子器件是通过“增材制造、逐层打印”的方式，根据需求

将不同的功能性油墨打印在不同的承印材料上，再经过干燥烧结而成的电子器件。因为是在基底上直接印刷线路和元件，所以结构是完整一体的，有较好的连接性。同时，以柔性材料为基底的电子器件轻薄且可弯曲，适应各种形状要求，便携性好，有较好的应用前景。

NCC作为一种近年来发展迅猛的具有胶体活性的材料，因其具有可导电、化学活性和光学活性高、质量轻、价格较低、强度较高及对环境友好等特点，在导电材料、发电机、传感器、太阳能电池和发光二极管等器件及关键材料领域发挥着越来越重要的作用。随着丝网印刷、3D打印等技术的成熟，其在微电子器件制备中的应用越来越为广泛。

### 1. 发电机

2012年，佐治亚理工学院王中林教授及其团队首先报道了摩擦纳米发电机（TENG）。摩擦纳米发电机可以将器件在摩擦过程中产生

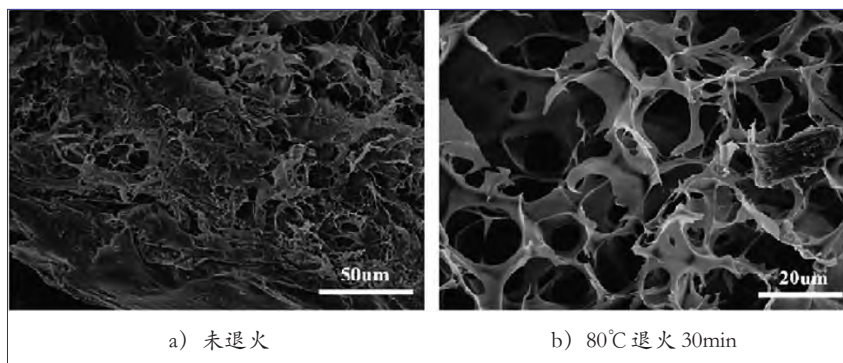


图2 CNF 正极扫描电镜图



图3 LED 器件的银纳米线、纳米纸电极



图4 多模态汗液传感器



图5 由 CNF 分散液制备的透明纸

的机械能转换成电能并收集起来。直接书写打印 (DIW) 属于3D打印的一种, 能根据传入设备的文件将所需的材料逐层打印, 可以提高制造器件的精度, 进而提高纳米发电机的性能。桉木漂白硫酸盐浆加入其他试剂在一定条件下可以通过氧化-高压均质法制备出DIW所需的

墨水, 该墨水可用来打印摩擦纳米发电机的摩擦层。利用DIW技术制备CNF正极 (如图2所示), 得到的CNF正极不仅表面有图案化的结构, 其内部也有许多片层状多孔结构, 大大提高了所得器件的摩擦有效性。引入导电、铁电纳米材料制备的CNF复合膜作为摩擦纳米发电

机的摩擦带正电材料, 可以较明显地提高发电机的性能。

### 2. 发光二极管 (LED)

LED是由含镓、砷、磷、氮等化合物制成的。NCC可以应用在LED上, 不仅有效扩大了NCC的应用范围, 同时还可以制备有光学调控功能的纳米纸 (如图3所示)。因为纳米纸尺寸和光的波长大小相近, 具有普通纸所没有的光学性能, 可以把NCC纸当作掩盖板来满足调控LED光学特性的要求。

### 3. 柔性可穿戴传感器器件

可穿戴传感器器件可以直接附着于人体皮肤或是整合在用户衣服上, 能持续、密切地监测用户的生理信息变化, 在疾病诊断和治疗方面有着重要的意义。可穿戴传感器器件主要由柔性基底、传感元件以及信号输出元件三部分组成, 其中传感元件尤其重要。NCC具有较高的比表面积, 可以有效增大传感器与靶标分子的接触面积, 从而提高传感器检测的灵敏度, 对可穿戴传感器器件有着积极作用。此外, 纤维素材料还可以提高传感器的耐折性能和拉伸性能, 扩大传感器的应变范围, 例如: 应用纤维素材料的多模态汗液传感器 (如图4所示) 可直接固定在人体皮肤上, 实现pH值、乳酸、葡萄糖和氯化物等数据的同时检测。

### 4. 太阳能电池

CNF纳米纸的雾值和距离有关。CNF纳米纸之所以看起来完全透明或模糊, 是因为CNF的尺寸比可见光的波长小, 散射因子小, 光几乎不可能发生散射。这种情况下

CNF的透明度很高，通过调控纤维的大小或内部孔洞可以调控散射因子，进而影响CNF的透明度。因此CNF纳米纸可作为有高总透光率/高雾值的盖板（如图5所示），来提高太阳能电池对太阳光的利用率，而高透明度低雾度纸更适用于应用在显示器上。

### 5. 超级电容器 (SCs)

随着能源短缺和生态问题日益严重，人们开始将目光转向绿色可再生能源。超级电容器作为一种新型的储能器件，因具有功率密度高、循环寿命较长、充放电速度快、工作温度范围较宽和制备原理简单等特点备受关注。越来越多的纤维素基材料开始被作为传统能源材料中铝、铁、镓和钢等材料的替代品。

电极是制备超级电容器的关键材料之一，对其性能有着很大的影响，研究性能优异的电极材料一直备受行业关注。得益于其较大的比表面积、优异的孔径结构，NCC能

够更好地吸附电解质离子，将其与导电材料复合可以制备具有优异电化学性能的电极材料。它可作为柔性骨架与具有优异电化性能的导电物质复合，也可直接进行炭化处理作为超级电容器的电极材料，从而获得高比电容和高电化稳定性的柔性储能器件电极材料。在电极中引入NCC，可降低制造成本、优化性能。

柔性超级电容器比传统电池的功率密度更高、循环寿命更长、充放电速率更快，易组装且质轻，既满足可穿戴储能电子器件的要求，又符合环境友好型新材料的发展趋势，具有极大的应用潜力。

### 结语

NCC作为一种可以直接从自然界中获取的新型材料，因具有比表面积高、质量轻、强度高、绿色环保可降解等优点，满足绿色环保的发展要求，在柔性电子器件、二极管、超级电容器、复合功能材料等

领域有着广阔的应用前景。相关研究表明，改性NCC是可吸附水中重金属离子的绿色材料，可用于过滤性吸附。因其优异的力学性能、独特的光学特性以及良好的生物相容性，NCC还可用作防伪材料。

然而，NCC材料还存在许多不足，比如，需要将其与其他导电聚合物、碳材料、金属化合物等导电物质复合才可进一步应用于柔性储能器件中；受到外力作用时NCC容易产生变形甚至折断，其力学强度有待进一步提高；同时，NCC因其表面暴露的大量羟基而具有优异的亲水性能，这在一定程度上会影响它的力学强度，严重制约了其应用范围和应用效果。因此，在研究和利用NCC材料时，还需加强NCC有关产业间的相互联系，充分考虑所使用的材料是否会降低能源器件的耐候性以及如何解决这些问题。IP

作者单位：齐鲁工业大学（山东省科学院）轻工学部

（上接 P39）

表7 卷烟盒包装纸产品定量数据

序号	方案	卷烟盒包装纸产品定量 / (g/m <sup>2</sup> )	序号	方案	卷烟盒包装纸产品定量 / (g/m <sup>2</sup> )
A	①	231.925	D	①	98.725
	②	232.450		②	97.450
	③	232.625		③	98.850
B	①	223.975	E	①	102.525
	②	221.325		②	102.725
	③	224.475		③	102.050
C	①	229.775	F	①	101.650
	②	227.200		②	100.625
	③	228.925		③	100.625

论：第②种试验方案裁切的试样系统代表性不足，不适用于卷烟盒包装纸产品定量的检测；第①种试验方案裁切的试样检测数据准确性较差；故采取第③种试验方案对卷烟盒包装纸的产品定量进行检测，最终的产品定量计算方法为10片4cm<sup>2</sup>裁切试样称量重量的加和乘以250。IP

作者单位：1曲靖福牌彩印有限公司、2云南中烟再造烟叶有限责任公司、3云南省花卉技术培训推广中心