

文章编号: 1005-4642(2023)01-0017-06

## 基于银纳米线的类皮肤超级电容器的制备及性能研究

赵晓丽<sup>a,b</sup>, 赵拓<sup>a</sup>, 汪彬<sup>a</sup>, 汤庆鑫<sup>a,b</sup>

(东北师范大学 a. 物理学院; b. 物理学国家级实验教学示范中心(东北师范大学), 吉林 长春 130024)

**摘要:** 采用微波焊接法结合紫外固化胶制备了具有高导电性的类皮肤银纳米线电极, 并将其作为导电电极制备了类皮肤超级电容器. 利用扫描电子显微镜表征了银纳米线电极大面积均匀分布, 探究了类皮肤银纳米线电极的弯曲循环稳定性. 测试了类皮肤超级电容器的电化学性能和机械稳定性, 以及在可穿戴电子领域的应用. 结果表明: 类皮肤银纳米线电极具有高导电性和高机械稳定性, 进而保证了类皮肤超级电容器的高面电容以及良好的机械稳定性, 且跟随人体运动时仍能正常工作.

**关键词:** 银纳米线; 类皮肤电极; 类皮肤超级电容器; 机械稳定性

**中图分类号:** TM53; TB383

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.19655/j.cnki.1005-4642.2023.01.003

皮肤电子器件作为正在兴起的新兴研究领域, 在电子皮肤、医疗保健、人机交互等方面具有广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 目前, 各种电子设备正朝柔性可贴合的方向发展, 包括晶体管、传感器、太阳能电池和储能器件等<sup>[5-9]</sup>. 其中, 类皮肤超级电容器作为重要的能源存储器件之一, 因为具有功率密度高、使用寿命长、充放电速率快等特点而备受关注<sup>[10]</sup>. 更重要的是, 类皮肤超级电容器可以在弯曲或拉伸等机械形变下正常工作, 随形贴合在人体皮肤表面正常工作的同时可确保人体舒适度<sup>[11-12]</sup>. 类皮肤超级电容器在器件结构上通常为类皮肤电极/凝胶电解质/类皮肤电极的三明治结构<sup>[13]</sup>. 类皮肤电极是器件的核心, 器件的弯曲拉伸损伤会导致电极的导电性下降, 进而直接影响器件的工作稳定性, 限制了其在未来可穿戴电子中的应用<sup>[14-16]</sup>. 因此, 发展具有高机械稳定性的类皮肤电极是提高器件稳定性的关键. 目前常见的柔性电极材料有导电聚合物、碳纳米管、石墨烯以及金属纳米线等<sup>[17-19]</sup>, 其中, 银纳米线材料具有高导电性、高透过率、良好的机械柔韧性以及可液相制备等优点<sup>[20-21]</sup>, 可以在弯曲形变下保持高导电性, 保证超级电容器稳定工作. 本文基于微波焊接法制备了具有高导电性和高机械稳定性的银纳米线柔性电极, 并且基于此电极制备了具有高

机械稳定性和高电化学性能的类皮肤超级电容器, 通过性能测试证明了其在未来可穿戴电子领域的可行性.

### 1 实验

#### 1.1 材料

银纳米线分散液(质量分数为 1%)购于浙江科创新材料科技有限公司, 平均长度和直径分别为 25~35  $\mu\text{m}$  和 25~35 nm; NOA 63 紫外固化胶购于诺兰产品公司; 聚 3,4-乙炔二氧噻吩-聚苯乙炔磺酸(PEDOT:PSS)溶液购于 Heraeus; 乙二醇(EG)和聚乙烯醇(PVA)购于西格玛奥德里奇贸易有限公司; 表面活性剂(FS-30)和磷酸分别购于杜邦公司和天津大茂化学试剂厂; 十八烷基三氯硅烷(OTS, 纯度 95%)购于 Acros 公司. 所有试剂在使用前未经进一步提纯处理.

#### 1.2 制备类皮肤银纳米线电极

1) 将切割好的玻璃衬底分别使用丙酮、异丙醇、二次去离子水以 50 W 功率超声清洗 10 min, 使用氮气吹干, 得到清洁的基片.

2) 先使用氧等离子体对衬底表面进行羟基化处理(100 W, 30 s), 然后置于 OTS 溶液(正庚烷与 OTS 体积比为 1 000:1)中浸泡修饰 1 min 后取出, 使用三氯甲烷溶液超声处理 10 min, 使用

收稿日期: 2022-10-10; 修改日期: 2022-11-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(No. 2412020FZ025, No. 202210200111201)

作者简介: 赵晓丽(1987-), 女, 内蒙古赤峰人, 东北师范大学物理学院副教授, 博士, 主要研究方向为柔性电子器件与电路. E-mail: zhaoxl326@nenu.edu.cn

氮气吹干,得到 OTS 修饰的衬底。

3)将 OTS 修饰的衬底置于 150 °C 烘台上,在距离衬底上方 15 cm 处使用喷枪喷涂银纳米线溶液(质量分数为 0.1%),喷涂层数为 5 层,每层喷涂时间为 2 s,将喷有银纳米线的样品置于工作电压 180 V 的微波炉中微波焊接 4 s;然后在表面滴满紫外固化胶 NOA 63,先使用 500 r/min 转速预旋涂 10 s,再以 2 000 r/min 转速旋涂 20 s,使用紫外固化灯辐照 40 s 固化;最后使用镊子剥离得到类皮肤银纳米线电极。如图 1 所示,银纳米线均匀地分布在衬底上。

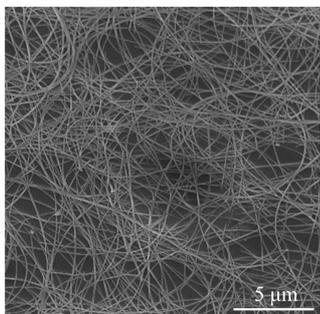


图 1 银纳米线电极的扫描电镜形貌表征

### 1.3 制备类皮肤超级电容器

类皮肤超级电容器的结构示意图如图 2 所示,电极为基于 AgNWs/PEDOT:PSS/NOA 63 的类皮肤电极,凝胶电解质为 PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,使用铜胶带作为外接电极进行电化学测试。

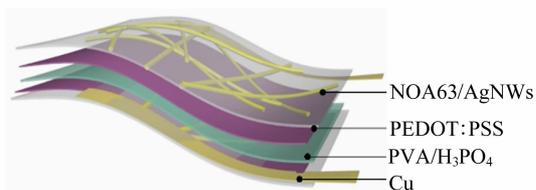


图 2 类皮肤超级电容器的结构

具体制备流程如下:

1)先在 OTS 修饰的衬底上以 1 000 r/min 转速旋涂 PEDOT:PSS 溶液 30 s,100 °C 退火 1 h 后喷涂银纳米线,微波焊接处理后旋涂紫外固化胶固化,剥离得到类皮肤超级电容器的电极。

2)制备凝胶电解质:将 2 g PVA 溶于 20 mL 二次去离子水中,80 °C 水浴加热溶解至澄清溶液,待冷却到室温后,加入 2 mL 磷酸,搅拌均匀

后得到 PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 电解质溶液。

3)将电解质刮涂在电极表面,在空气中干燥 12 h 后,将 2 个电极面对面贴合到一起,得到类皮肤超级电容器。铜胶带作为外接电极,便于进行电化学测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 类皮肤银纳米线电极的电学性能表征

实验通过将银纳米线电极置于微波炉中,使用简单的焊接方法得到微波焊接的银纳米线电极。微波炉的安全工作电压为 180~220 V,工作电压过高会导致微波能量高,银纳米线短时间内在结点处产生过多热量,导致无法对时间进行调控。因此选择 180 V 工作电压,探究微波焊接时间对电极导电性的影响,如图 3 所示,发现 180 V 工作电压微波焊接 4 s 时得到的银纳米线导电性最好。当焊接时间过短时,微波产生的热量不足以使银纳米线结点熔化焊接;当焊接时间过长时,结点处产生热量过多,导致结点熔断。综上,通过改变微波炉工作时间,可以提高银纳米线电极的导电性。

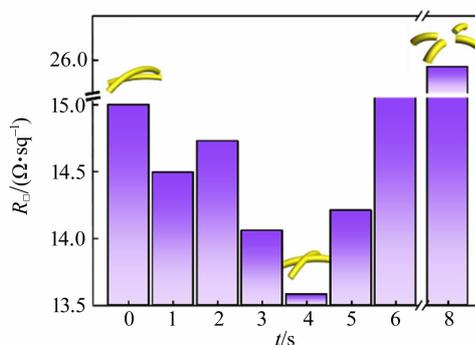


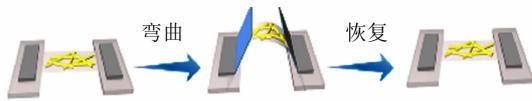
图 3 微波炉工作时间对银纳米线电极性能的影响

### 2.2 类皮肤银纳米线电极的机械性能表征

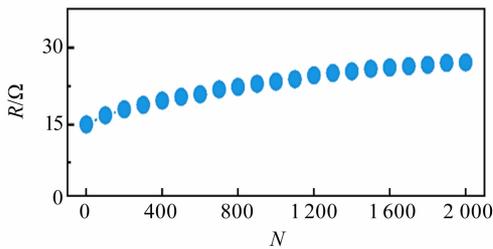
对电极做弯曲循环测试(弯曲半径为 8 mm,弯曲循环次数为 2 000),如图 4 所示,当类皮肤银纳米线电极在弯曲循环 2 000 次后,电阻仍然小于 30  $\Omega$ ,说明基于银纳米线制备的类皮肤电极具有高导电性及良好的机械稳定性。

因为银纳米线具有网格结构,从而保证了在弯曲变形过程中电极不会发生断裂,并且微波焊接处理后纳米线结点处紧密连接,在弯曲循环多次后不会发生纳米线的滑移或错位,避免了电阻损失,保证了其高导电性,展示出了类皮肤银纳米

线电极用于类皮肤电子器件中的可行性.



(a) 弯曲过程示意图



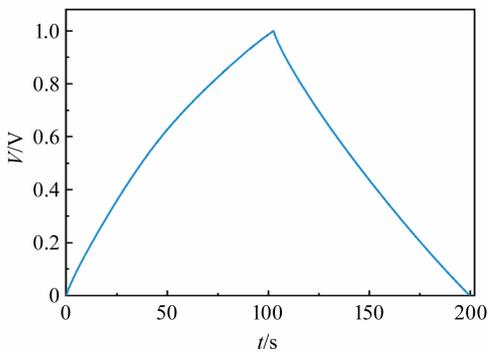
(b) 弯曲循环测试结果

图 4 类皮肤银纳米线电极的弯曲循环测试

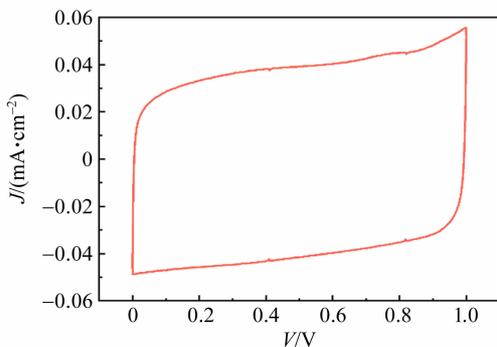
### 2.3 类皮肤超级电容器的性能表征

#### 2.3.1 类皮肤超级电容器的电化学性能表征

为评估基于 AgNWs/PEDOT : PSS/NOA 63 柔性电极的类皮肤超级电容器的电化学性能,对其进行恒流充放电和循环伏安测试,如图 5 所示.



(a) 超级电容器充放电曲线



(b) 超级电容器循环伏安特性曲线

图 5 类皮肤超级电容器的电化学测试

图 5(a)所示为在  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  电流密度时器件的充放电曲线,该曲线几乎为线性,表现近似对称的三角形,证明 2 个电极之间电荷的有效转移,表明超级电容器具有典型双层电容行为. 根据充放电曲线,超级电容器的面电容计算公式<sup>[22]</sup>为

$$C_s = \frac{I \Delta t}{A_{\text{device}} \Delta V}, \quad (1)$$

其中,  $I$  为放电电流,  $\Delta t$  为放电时间,  $A_{\text{device}}$  为超级电容器的有效面积,  $\Delta V$  为电压窗口. 可以算出超级电容器的面电容为  $0.99 \text{ mF}/\text{cm}^2$ .

图 5(b)所示为在  $0 \sim 1 \text{ V}$  范围内,扫描速率为  $60 \text{ mV}/\text{s}$  时,测试的类皮肤超级电容器的循环伏安曲线. 可以看出扫描出的循环伏安曲线近似为矩形,表明器件具有优异的电化学性能和倍率性能. 根据循环伏安曲线,超级电容器的面电容计算公式<sup>[22]</sup>为

$$C_s = \frac{S}{v A_{\text{device}} \Delta V}, \quad (2)$$

其中,  $v$  为扫描速率,  $S$  为循环伏安曲线的积分面积. 通过式(2)可以算出超级电容器的面电容为  $1.31 \text{ mF}/\text{cm}^2$ .

综上所述,制备的类皮肤超级电容器表现出了良好的双电层电容行为和良好的倍率性能,以及较低的电荷转移电阻,表明器件具有较高的电化学性能.

为测试超级电容器的充放电循环稳定性,对其进行了 2 000 次的充放电循环测试,如图 6 所示. 循环后,充放电曲线变化较小,面电容能保持在原来的 89%左右,表明制备的超级电容器具有良好的循环稳定性,多次充放电循环后仍可以保持较高的电化学性能,展示出了该器件在未来可穿戴电子中的应用前景.

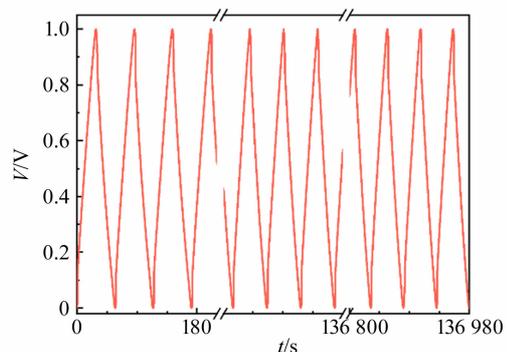
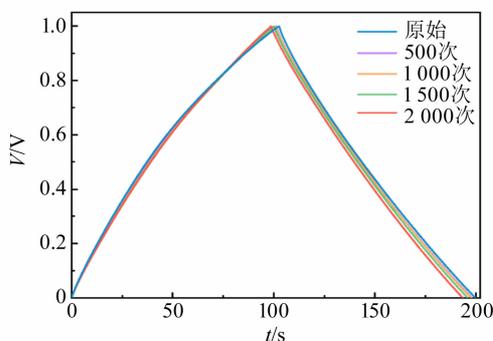


图 6 类皮肤超级电容器的充放电循环测试

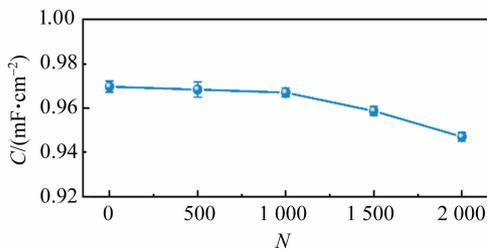
### 2.3.2 类皮肤超级电容器的机械性能表征

制备的类皮肤超级电容器除了具有良好的电化学性能,还具备优异的机械稳定性,能够承受机械弯曲循环 2 000 次。

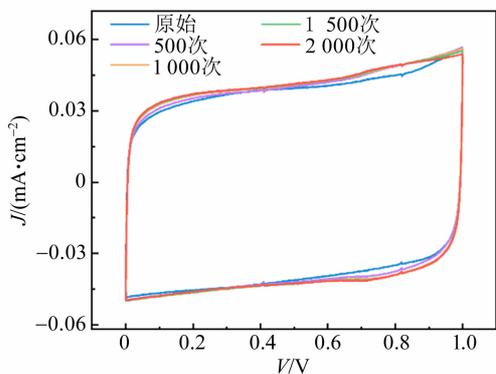
图 7(a)所示为类皮肤超级电容器在电流密度为  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  时,弯曲半径为 8 mm,弯曲循环 2 000 次后的充放电曲线。在弯曲过程中,电阻变化不大,但上下电极间隙减小,工作面积增大,会引起比电容增大。图 7(b)为弯曲循环 2 000 次后的面电容变化,可以看出电容能保持为初始面电容的 97%,变化较小,且通过误差分析可以看出器件差异性小、一致性好。



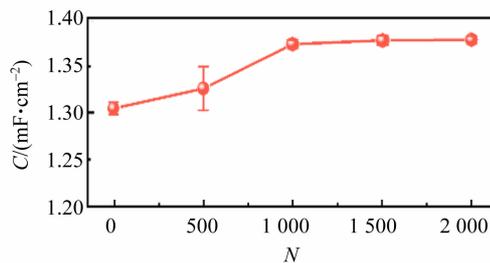
(a) 超级电容器弯曲循环 2 000 次的充放电曲线



(b) 超级电容器弯曲循环 2 000 的次面电容变化 1



(c) 超级电容器弯曲循环 2 000 次的循环伏安曲线



(d) 超级电容器弯曲循环 2 000 次的面电容变化 2

图 7 类皮肤超级电容器的弯曲循环测试

图 7(c)为扫描速率为  $60 \text{ mV}/\text{s}$  时类皮肤超级电容器弯曲半径为 8 mm,弯曲循环 2 000 次后的循环伏安曲线,可以看出曲线形状几乎保持不变,器件表现出稳定的电化学性能。图 7(d)为弯曲循环 2 000 次后的面电容变化曲线,可以看出器件仍保持较高的面电容,变化较小,具有良好的稳定性。

从以上测试结果可以看出:基于银纳米线电极制备的类皮肤超级电容器在经过弯曲半径为 8 mm,2 000 次机械弯曲循环后保持稳定的电化学性能。类皮肤超级电容器之所以可以表现出稳定的机械性能,是因为银纳米线电极具有良好的机械柔韧性,在弯曲过程中电极仍然保持高导电性,电阻低于  $30 \Omega$ ,进而保证了类皮肤超级电容器在弯曲变形后仍能正常工作。

### 2.3.3 类皮肤超级电容器在驱动电路中的应用

由于单个超级电容器的输出电压及电流受限,为了满足实际应用中的能量和功率需求,可以通过串联多个器件实现对 LED 灯的驱动点亮。如图 8 所示,3 个充电后的超级电容器串联可以驱动点亮 LED 灯,根据图 8 结构电路设计的实物图如图 9 所示,并且将超级电容器贴在手腕上进行进一步测试。

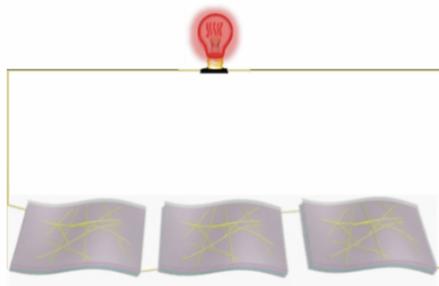


图 8 类皮肤超级电容器驱动 LED 灯示意图

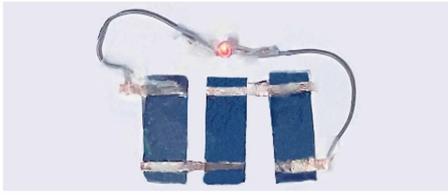
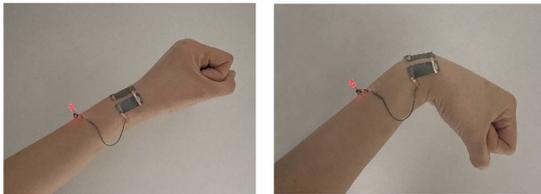


图 9 类皮肤超级电容器驱动 LED 灯实物图

为进一步证明类皮肤超级电容器的机械稳定性和其在皮肤电子实际应用中的可能性,将 3 个类皮肤超级电容器串联后贴到手腕上,超级电容器可以紧密地贴在皮肤表面,并且从图 10(a)可以看出器件在充满电后能够成功驱动点亮 1 个 LED 灯。除此之外,从图 10(b)可以看出当手腕做弯曲运动后,即使器件处于弯曲变形状态,仍能驱动 LED 正常发光,说明器件的机械稳定性良好。



(a) 贴在伸直手腕处 (b) 贴在弯曲手腕处  
图 10 类皮肤超级电容器在驱动中的应用

上述结果表明:基于银纳米线电极制备的类皮肤超级电容器不仅具有高电化学性能和良好的机械稳定性,还可以应用在驱动电路中。

### 3 结束语

利用微波焊接法得到高导电性的类皮肤银纳米线电极,并将其作为超级电容器的导电电极,制备了具有高电化学性能和高机械稳定性的类皮肤超级电容器。器件具有较高的面电容,在弯曲半径为 8 mm 时,弯曲循环 2 000 次后面电容仍能保持为原来的 97% 左右。类皮肤超级电容器可以很好地贴合到人体皮肤表面,随手腕运动的同时,还能正常工作驱动 LED 灯,进一步证明了类皮肤超级电容器的机械稳定性。该研究可作为物理学本科有机电子器件的探索实验课程,不仅可以提高学生的动手实验能力,还可加深学生对柔性电子器件的理解。

### 参考文献:

- [1] Wang S H, Xu J, Wang W C, et al. Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array [J]. *Nature*, 2018,555(7694):83-88.
- [2] Gao L, Zhang Y H, Malyarchuk V, et al. Epidermal photonic devices for quantitative imaging of temperature and thermal transport characteristics of the skin [J]. *Nature Communication*, 2014,5:4938.
- [3] Cao Y, Tan Y J, Li S, et al. Self-healing electronic skins for aquatic environments [J]. *Nature Electronics*, 2019,2(2):75-82.
- [4] Lai Y, Deng J N, Liu R Y, et al. Actively perceiving and responsive soft robots enabled by self-powered, highly extensible, and highly sensitive triboelectric proximity and pressure-sensing skins [J]. *Advanced Materials*, 2018,30(28):1801114.
- [5] Chortos A, Bao Z N. Skin-inspired electronic devices [J]. *Materials Today*, 2014,17(7):321-331.
- [6] Wu X H, Ma Y, Zhang G Q, et al. Thermally stable, biocompatible, and flexible organic field-effect transistors and their application in temperature sensing arrays for artificial skin [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015,25(14):2138-2146.
- [7] Yang T T, Jiang X, Zhong Y J, et al. A wearable and highly sensitive graphene strain sensor for precise home-based pulse wave monitoring [J]. *ACS Sensors*, 2017,2(7):967-974.
- [8] Pu X, Liu M M, Chen X Y, et al. Ultrastretchable, transparent triboelectric nanogenerator as electronic skin for biomechanical energy harvesting and tactile sensing [J]. *Science Advance*, 2017,3(5):e1700015.
- [9] Gong S, Cheng W L. Toward soft skin-like wearable and implantable energy devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017,7(23):1700648.
- [10] An T, Ling Y Z, Gong S, et al. A wearable second skin-like multifunctional supercapacitor with vertical gold nanowires and electrochromic polyaniline [J]. *Advanced Materials Technology*, 2019,4(3):1800473.
- [11] Li Y Q, Liu X H, Yang Y, et al. A stretchable and self-healable conductive hydrogels based on gelation/polyacrylamide/polypyrrole for all-in-one flexible supercapacitors with high capacitance [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2022,636(5):128145.

- [12] Lee G, Kim J W, Park H, et al. Skin-like, dynamically stretchable, planar supercapacitors with buckled carbon nanotube/Mn-Mo mixed oxide electrodes and air-stable organic electrolyte [J]. ACS Nano, 2019,13(1):855-866.
- [13] Liu C L, Bai Y, Li W T, et al. In situ growth of three-dimensional MXene/metal-organic framework composites for high-performance supercapacitors [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022,61(11):e202116282.
- [14] Gilshteyn E P, Lin S T, Kondrashov V A, et al. A one-step method of hydrogel modification by single-walled carbon nanotubes for highly stretchable and transparent electronics [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2018,10(33):28069-28075.
- [15] Jiang Z, Fukuda K, Xu X M, et al. Reverse-offset printed ultrathin Ag mesh for robust conformal transparent electrodes for high-performance organic photovoltaics [J]. Advanced Materials, 2018,30(26):1707526.
- [16] Cheng X, Bao C Z, Wang X M, et al. Soft surface electrode based on PDMS-CB conductive polymer for electrocardiogram recordings [J]. Applied Physical A, 2019,125(12):876.
- [17] Li G, Qiu Z G, Wang Y, et al. PEDOT : PSS/grafted-PDMS electrodes for fully organic and intrinsically stretchable skin-like electronics [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2019,11(10):10373-10379.
- [18] Gao F X, Song J Y, Teng H, et al. All-polymer ultrathin flexible supercapacitors for electronic skin [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,405:126915.
- [19] Li W T, Zhang H, Shi S W, et al. Recent progress in silver nanowire networks for flexible organic electronics [J]. Journal Materials Chemistry C, 2020,8(14):4636-4674.
- [20] Kwon J, Suh Y D, Lee J, et al. Recent progress in silver nanowire based flexible/wearable optoelectronics [J]. Journal Materials Chemistry C, 2018,6(28):7445-7461.
- [21] Sun Y N, Chang M J, Meng L X, et al. Flexible organic photovoltaics based on water-processed silver nanowire electrodes [J]. Nature Electronics, 2019,2(11):513-520.
- [22] Wang J, Lou H Y, Meng J J, et al. Stretchable energy storage E-skin supercapacitors and body movement sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020,305:127529.

## Preparation and properties of skin-like supercapacitor based on silver nanowires

ZHAO Xiaoli<sup>a,b</sup>, ZHAO Tuo<sup>a</sup>, WANG Bin<sup>a</sup>, TANG Qingxin<sup>a,b</sup>

(a. School of Physics; b. National Demonstration Center for Experimental Physics Education (Northeast Normal University), Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

**Abstract:** With the conductive skin-like silver nanowire (AgNW) electrodes prepared by microwave-welded method and UV-curable adhesive, the skin-like supercapacitors were fabricated. The uniform distribution throughout entire range of silver nanowires was characterized using scanning electron microscope, and the bending cycle robustness was investigated. The electrochemical performance, mechanical robustness, and the application in wearable field were tested. The skin-like silver nanowire electrodes with high conductivity and mechanical stability, ensured the high-area capacitance and outstanding mechanical property of skin-like supercapacitors. In addition, the devices stuck to the hand wrist could function normally by motion.

**Key words:** silver nanowires; skin-like electrodes; skin-like supercapacitors; mechanical robustness

[责任编辑:任德香]