

文章编号 1004-924X(2023)22-3279-10

柔性湿度传感器低温直写制备

康国毅¹, 钟易晟¹, 姜佳昕², 杜贤若¹, 郑高峰^{1*}

(1. 厦门大学 仪器与电气系, 福建 厦门 361000;
2. 厦门理工学院 机械与汽车工程学院, 福建 厦门 361000)

摘要: 三维导电结构的低温、高结合力直写喷印是柔性电子复合器件制造应用所面临的挑战。本文基于银氨络合机理制备出可用于三维导电结构成型的无颗粒直写溶液, 克服了金属颗粒团聚的问题, 做到了长期保存。50 °C 低温烧结条件下, 银氨络合溶液制备的导电纤维与银纳米颗粒溶液制备的导电纤维相比导电性能优异, 电阻低至 365 Ω /mm。银氨络合溶液直写制备的纤维结构与柔性基底之间有着强附着性, 并具备良好的自堆叠特性, 可以通过调节纤维堆叠层数在 10 层到 50 层变化, 控制导电纤维的电阻在 6.7~34.1 Ω /mm 范围内改变。在不同饱和盐溶液建立的湿度环境下, 对基于银氨络合溶液设计的湿度传感器进行测试, 传感器展现出良好的湿度响应性能, 迟滞低至 3.2%, 同时在湿度循环变化下实时响应效果优良。无颗粒直写溶液在制备柔性电子产品方面有着可观的前景, 并且在运动检测和健康管理等领域有广泛的应用。

关键词: 电纺直写; 银氨络合; 低温烧结; 湿度传感器

中图分类号: TP394.1; TH691.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20233122.3279

Low-temperature direct writing fabrication of flexible humidity sensors

KANG Guoyi¹, ZHONG Yisheng¹, JIANG Jiaxin², DU Xianruo¹, ZHENG Gaofeng^{1*}

(1. Department of Instrumental and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361000, China;
2. School of Mechanical and Automotive Engineering, Xiamen University of Technology,
Xiamen 361000, China)

* Corresponding author, E-mail: zheng_gf@xmu.edu.cn

Abstract: The low-temperature, high-bonding direct writing of three-dimensional conductive structures poses a challenge to the manufacturing of flexible electronic composite devices. Based on the silver-ammonia complexation mechanism, a particle-free direct writing solution suitable for forming three-dimensional conductive structures has been developed in this study. The problem of metal particle aggregation was overcome, achieving long-term stability. Under low-temperature sintering conditions at 50 °C, the conductive fibers prepared using the silver-ammonia complex solution exhibit excellent conductivity, with resistance as low as 365 Ω /mm, surpassing those made with silver nanoparticle solutions. The fiber structures produced using the silver-ammonia complex solution have strong adhesion to flexible substrates and pos-

收稿日期: 2023-06-16; 修订日期: 2023-07-17.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.52275575); 省部共建精密电子制造技术与装备国家重点实验室开放课题(No.JMD22021019); 厦门市自然科学基金(No.3502Z202372051)

sess good self-stacking characteristics. By adjusting the number of fiber stacking layers from 10 to 50, the resistance of the conductive fibers can be controlled within the 6.7-34.1 Ω/mm range. A humidity sensor designed based on the silver-ammonia complex solution was tested in different saturated salt solutions to establish humidity environments. The sensor demonstrated excellent humidity responsiveness, with hysteresis as low as 3.2%, and exhibited ideal real-time response even under high humidity conditions. The particle-free direct writing solution holds promising prospects in the fabrication of flexible electronic products and finds wide applications in fields such as motion detection and health management.

Key words: electrohydrodynamic direct writing; silver ammonia complexation; low temperature sintering; humidity sensor

1 引 言

柔性电子在人体健康检测、可穿戴设备等生物医学工程领域应用优势明显^[1-3],在柔性基材上简单、高效、稳定构建导电结构是柔性电子应用发展的技术关键^[4-7]。电纺直写技术是一种连续射流喷印技术,聚合物在强电场作用下拉伸形成射流,利用射流稳定直线段进行微纳纤维的精确沉积,具备工艺简单、材料兼容性好、适用于多种柔性材等显著的优点,已经成为柔性增材制造技术的新兴力量^[8-10]。

现阶段用于导电结构制备的直写溶液多为金属纳米颗粒有机溶液,存在颗粒团聚现象,溶液稳定性差,严重影响直写溶液的使用寿命和保存周期^[11-12]。并且金属纳米颗粒烧结形成导电结构需要高温后处理,高温会破坏柔性基底性能,影响导电结构与柔性基材的附着力,限制电纺直写技术在柔性电子领域进一步发展^[13-14]。为解决这一问题,研究人员基于还原反应制备有机还原金属溶液,通过选择配位配体来调整其分解曲线,不需要额外的胶体稳定剂,可以在较低的温度下烧结形成导电结构^[15]。

Bhat 等人^[16]以乙酸银为前驱体,乙胺和氨水为络合剂,甲酸为还原剂,羟乙基纤维素为增粘剂制备出的溶液,可实现低温烧结,但需要加入添加少量乙醇胺作为添加剂提高溶液的耐久性;Bethel 等人^[17]使用醋酸银和抗坏血酸分别作为前驱体和还原剂,聚丙烯酸和聚丙烯酸钠盐用作稳定剂或封端剂制备的溶液,后处理为室温下与卤化物溶液混合烧结,从而具备了低温烧结的优势,但是溶液容易变质,且烧结会产生一定量的

银的卤化物沉淀,会导致导电性能不佳;He 等人^[18]将硝酸银和聚乙烯吡咯烷酮分别用作前驱体和络合剂,乙醇和蒸馏水共同用作溶剂制备出直写溶液,采用紫外光照代替高温烧结,避免影响柔性基底与材料附着力,但紫外光照强度不够,银离子还原不充分,影响了其制备的导电结构的导电性能。

为实现柔性电子直写制备,直写溶液需满足高黏度、高稳定性、低烧结温度的要求^[19-20]。一方面是保障直写过程中射流稳定,产物纤维结构均匀性好;另一方面需能够在低温烧结的条件下展现良好的导电性能,降低对柔性基材的损害,提高基底与直写纤维的结合力。

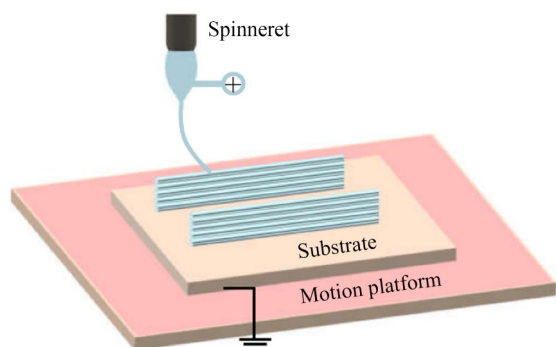
本文利用醋酸银、聚环氧乙烷(PEO)、异丙醇胺作为原料,基于银氨络合机理,制备出一种适用于电纺直写的银氨络合溶液。直写溶液应用银氨络合机理进行制备,解决了金属基溶液团聚问题,实现低温烧结,保证高结合力。利用直写溶液所制得的银结构,具有良好的自堆叠效果,可以实现三维导电微结构的构建,与此同时利用该溶液制备的湿度传感器具有良好的湿度响应性能。

2 实验细节

2.1 实验设备和烧结过程

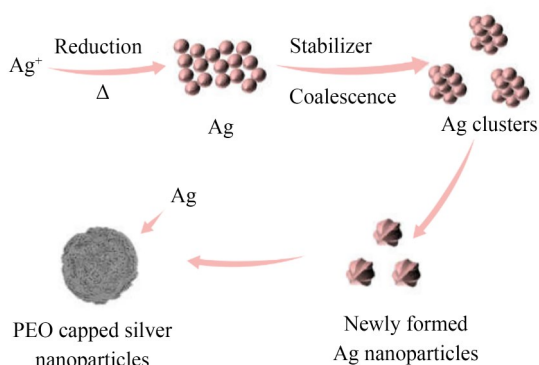
实验所用设备如图 1(a)所示,基底为厚度为 1 mm 的硅片和以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为衬底的叉指电极,将规格为外径 0.23 mm、内径 0.08 mm 的针头与高压电源(DW-SA403-1ACE5,中国天津东文高压电源有限公司)的正

极相连,电源负极连接到基底。溶液储存在 1 mL 注射器(江苏治宇医疗器械有限公司)通过精密注射泵(Pump 11 Pico Plus Elite,哈佛仪器,美国)输送到针头。基底由运动平台(POT-G-MOT-F09-06,江西连胜精密光学平台)驱动,用于根据预先设计的轨迹沉积前驱体纤维。



(a) 电纺直写设备示意图

(a) Schematic diagram of electrohydrodynamic direct writing equipment



(b) 银氨络合溶液烧结过程原理示意图

(b) Schematic diagram of the sintering process of silver-ammonia complex solution

图 1 电纺直写设备和烧结过程原理

Fig.1 Principle of electrohydrodynamic direct writing equipment and sintering process

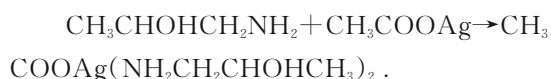
将沉积有前驱体纤维的基底放置在恒温加热台(Kaisi-818,广州金卡思贸易有限公司),随后在设定的温度下加热既定时间,取下后自然冷却至室温,得到导电纤维。图 1(b)描绘了前驱体纤维烧结成导电纤维过程中银纳米颗粒形成的机理。加热时, Ag^+ 在乙醇和异丙醇胺的共同作用下被还原为银粒子,然后这些银粒子聚集形成团簇,并进一步生长成银纳米颗粒。

2.2 溶液制备

实验所采用的原料包括聚环氧乙烷(PEO,分子量 300 000)、醋酸银(CH_3COOAg ,纯度 99.09%)、银纳米颗粒(粒径 20 nm)、单异丙醇胺($\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$,纯度 99%,山东优索化工科技有限公司)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,AR,国药集团化学试剂有限公司)以及去离子水。

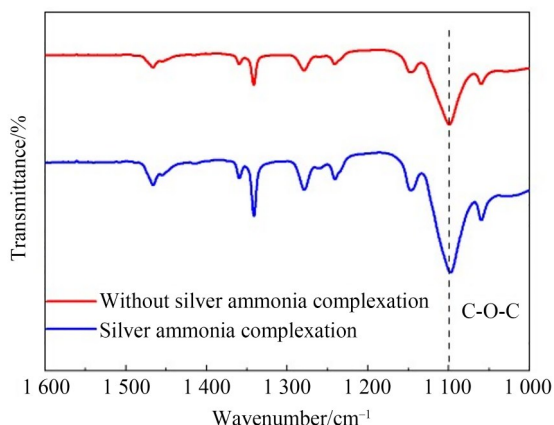
银纳米颗粒溶液各组分含量是 5% 银纳米颗粒、14% PEO、水和无水乙醇体积比为 1:2。银氨络合溶液各组分含量是 5% 醋酸银、14% PEO、水和无水乙醇体积比为 1:2,醋酸银和异丙醇胺的物质的量比为 1:3。具体溶液配置步骤为,先取醋酸银或银纳米颗粒溶于去离子水中,而后依次加入乙醇或异丙醇胺,最后加入 PEO,密封后放入磁粒子在 25 °C 下搅拌 48 h。

醋酸银具有良好的水溶性,所以先将醋酸银加入去离子水之中制备醋酸银水溶液。随后加入的无水乙醇用以提高溶液的挥发性,保证成型的结构为纤维而非液膜。异丙醇胺能够与银离子形成可溶性银氨络合物来增加醋酸银在有机溶剂中的溶解度,避免溶液中团聚现象的产生,同时能够将醋酸银转移到活性原子单体,降低银氨络合溶液的热烧结温度,异丙醇胺与醋酸银溶液发生络合反应,反应方程式如下:



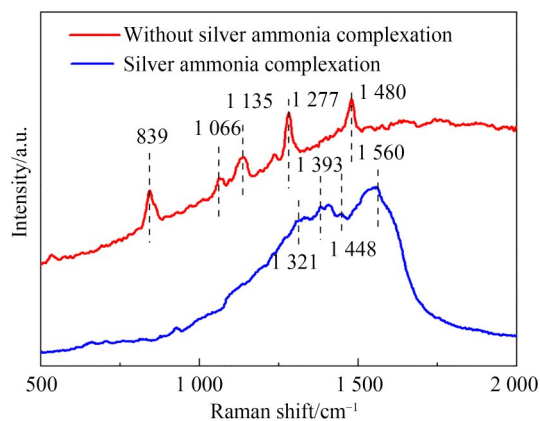
加入的 PEO 作为增稠剂,提高直写溶液的黏度,同时起到分散剂的作用,使得银氨络合物广泛分散于溶液之中。

银氨络合溶液和不含醋酸银的直写溶液制得前驱体纤维的红外光谱如图 2(a) 所示。不含醋酸银样品的 C-O-C 基团的伸缩振动峰位于 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 左右,而含醋酸银样品的 C-O-C 峰位于 $1\,098\text{ cm}^{-1}$,并略微向低波数方向移动,这是由于醋酸银中的银离子与 PEO 中的电负性较大的氧原子形成了一定的配位作用^[21]。拉曼光谱图如图 2(b) 所示,对比不含醋酸银样品和含醋酸银样品,发现在含醋酸银样品中, $1\,321\text{ cm}^{-1}$, $1\,393\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,448\text{ cm}^{-1}$ 处为 CH_2 的摇摆振动峰, $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处为 C-N-H 的弯曲振动或 C-N 的伸缩振动峰,说明异丙醇胺与醋酸银形成了络合并分散于 PEO 中。



(a) 前驱体纤维红外光谱图

(a) Fourier transform infrared spectrum of precursor fiber



(b) 前驱体纤维拉曼光谱图

(b) Raman spectrum of precursor fiber

图 2 前驱体纤维的表征光谱图

Fig. 2 Characterization spectra of precursor fibers

2.3 导电纤维的电阻测量方法

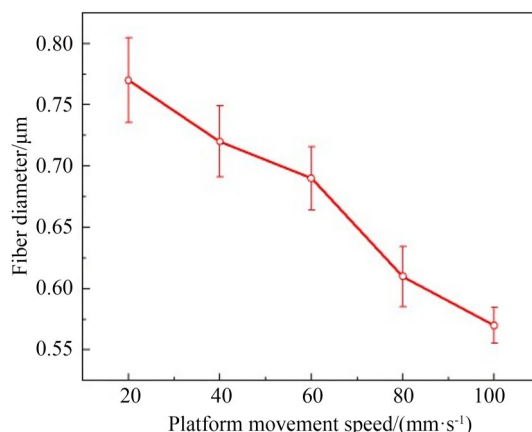
实验中测量电阻采用统一的方法。待纤维烧结后冷却至室温,将铜箔固定在所裁切的导电纤维两端,中间部分导电纤维为 10 mm,使用万用表((Keysight 34465A,是德科技(中国)有限公司))进行测试,待万用表数稳定后读数并记录,多次测量求其平均值。

3 结果与讨论

3.1 前驱体纤维直径与工艺参数

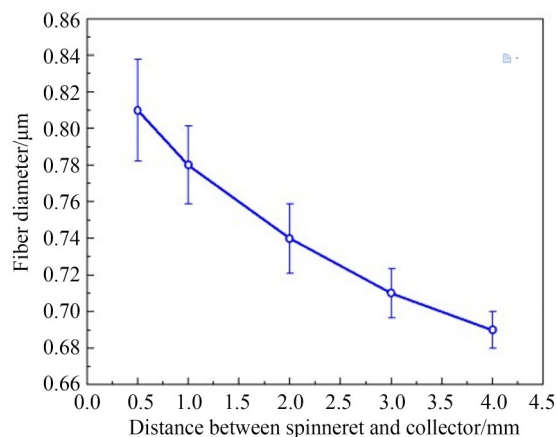
为了获得均匀稳定的前驱体纤维,需要对电纺直写工艺参数进行调节。电纺直写设备的平台的运动速度、喷头与基板的距离(极间距)、施加电压和供液速度等工艺参数,都在直写过程中

会对前驱体纤维的形貌产生影响^[22-23]。施加电压随着射流状态的灵活调节,使得射流稳定在泰勒锥模式。供液速度由精密注射泵调节,但注射泵低供液速度下迟滞性很强,故一般在直写的过程中保持不变,将供液速度设为 1 $\mu\text{L/h}$ 。本文主要研究前驱体纤维直径与平台运动速度和极间距之间的关系。



(a) 前驱体纤维直径与平台运动速度之间的关系

(a) Relationship between precursor fiber diameter and platform movement speed



(b) 前驱体纤维直径与极间距之间的关系

(b) Relationship between precursor fiber diameter and distance between spinneret and collector

图 3 前驱体纤维直径与工艺参数之间的关系

Fig. 3 Relationship between precursor fiber diameter and process parameters

在极间距保持为 1 mm 的条件下,前驱体纤维的直径与平台运动速度之间的关系如图 3(a)所示。当平台运动速度从 20 mm/s 提高到

100 mm/s,前驱体纤维的直径从 $0.79\ \mu\text{m}$ 降至 $0.58\ \mu\text{m}$ 。平台运动速度逐渐加大,射流的拉伸效应随之增大,从而使得基板上沉积的前驱体纤维直径逐渐变小^[24-25]。

图 3(b)为在平台运动速度 60 mm/s 条件下前驱体纤维直径与极间距的关系,可以看出随着极间距从 0.5 mm 增加至 4 mm,前驱体纤维直径从 $0.81\ \mu\text{m}$ 降至 $0.7\ \mu\text{m}$ 。这种递减的趋势,是因为随着极间距的增加,射流在空中有更充分的时间被拉伸,从而使得前驱体纤维直径减小,但是极间距过大会导致射流发生螺旋运动,导致沉积在基板上的前驱体纤维弯曲^[26-27]。

调整平台运动速度和极间距等工艺参数,可以对前驱体纤维的直径进行精确调控,从而制备出符合需求的前驱体纤维。后续实验中,电纺直写制备前驱体纤维的工艺参数为供液速度 $1\ \mu\text{L/h}$,平台运动速度 60 mm/s 和极间距 1 mm。

3.2 低温制备导电纤维

与一般的金属颗粒作为导电填料的金属基溶液相比,银氨络合溶液的突出优势是保存时间长,烧结温度低。前驱体纤维烧结后形成表面有致密银结构的导电纤维。图 4 是在 $50\ ^\circ\text{C}$ 的烧结温度下,银氨络合溶液和银纳米颗粒溶液制备的导电纤维电阻与烧结时间的关系。随着烧结时间的增加,两种导电纤维的电阻均逐步下降,随后稳定在特定阻值。低温烧结下,基于银氨络合溶液制备的导电纤维电性能明显优于银纳米颗粒溶液制备的导电纤维。

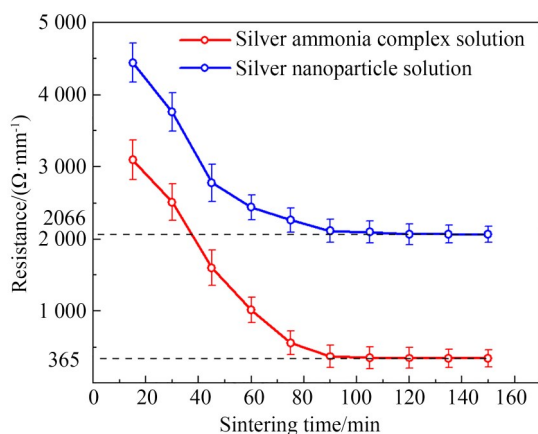


图 4 导电纤维电阻与烧结时间之间的关系

Fig. 4 Relationship between conductive fiber resistance and sintering time

基于银氨络合溶液制备的前驱体纤维,在低温烧结刚开始时,银氨络合物分解不多,纤维表面多数为 PEO,导电纤维电阻较高;随着烧结时间的增加,PEO 大分子链受热分解为小分子链、自由基和电子,促进附着在纤维上的 Ag^+ 被还原成为银粒子,聚集成为银核,并进一步生长成为银纳米颗粒,导电纤维电阻降低;当烧结时间足够长,银氨络合物的分解趋于饱和状态,银粒子析出和生长同样也趋于饱和,使得最终电阻趋于一个固定的值。 $50\ ^\circ\text{C}$ 烧结 60 min 形成的导电纤维的扫描电镜图如图 5 所示,纤维中银纳米颗粒大小均一且整齐排列,形成了致密的金属结构。银氨络合以及乙醇和胺的还原作用,使得纤维上的银纳米颗粒发生颈部生长,相互连接形成银膜,增加了体积致密度,扩大了颗粒间接触面积,致使导电纤维表现出良好的电学性能,电阻最小达到 $365\ \Omega/\text{mm}$ ^[28]。

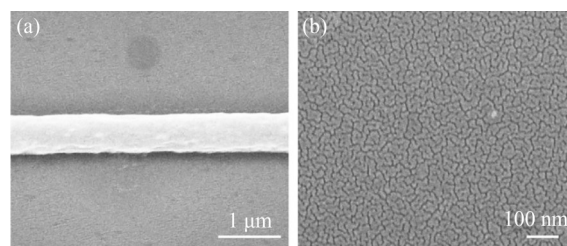


图 5 导电纤维 SEM 图

Fig. 5 Scanning electron microscope image of conductive fiber resistance

银氨络合溶液的低温烧结特性,一方面避免在高温下分子的热运动增强,降低纤维黏度,防止导电结构与基材附着性能下降,确保了导电结构的高结合力,另一方面保证纤维结构的完整性和柔性基材的耐用性,展现良好的导电性能。后续实验中,前驱体纤维均在 $50\ ^\circ\text{C}$ 下烧结 60 min 制备成导电纤维。

3.3 纤维逐层堆叠效果

三维导电结构具有比表面积大、导电性优良、形貌可控和物理性质可控等优势,显著地柔性电子器件的性能。银氨络合溶液制备的前驱体纤维具有良好的自堆叠特性,为制备三维导电结构提供了有利条件。

图 6(a)和图 6(b)呈现了堆叠 40 层前驱体纤

维的扫描电子显微镜图像,如图 6(b)所示,前驱体纤维排布紧密有序,展现出优良的堆叠效果。

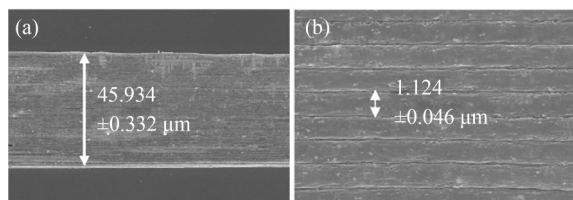


图 6 前驱体纤维堆叠 40 层 SEM 图

Fig. 6 Scanning electron microscope image of 40 layers of precursor fiber stack

图 7(a)为前驱体纤维的堆叠厚度与堆叠层数之间的关系,在堆叠层数由 10 增至 50 的过程中,前驱体纤维的厚度由 11.24 μm 增至 57.60 μm ,且厚度与堆叠层数大致成线性关系。这种线性关系源于自堆叠效应。自堆叠效应主要由电荷的吸引作用所决定。在电纺直写的过程中,射流中的电荷有一定的耗散,并在接触基板时产生接触放电和反电晕放电。沉积于基板上的纤维所带的电荷将被传导到外界,而预先沉积的前驱体纤维则因静电感应和极化效应而携带负电荷,从而吸引带有正电荷的射流,使得自堆叠过程得以迅速完成^[29]。

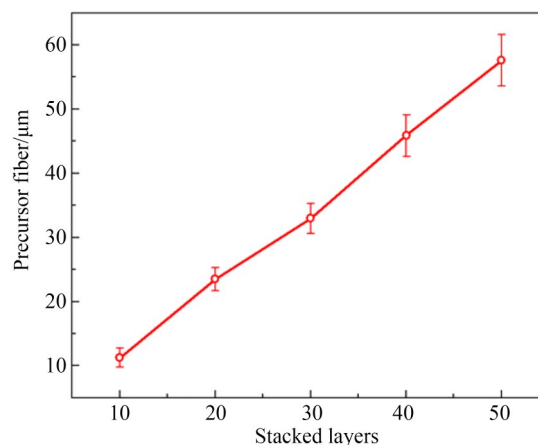
图 7(b)为导电纤维的电阻与堆叠层数之间的关系,导电纤维堆叠 10 层到堆叠 50 层,电阻随着堆叠层数增加而递减。

导电纤维的总电阻可以表示为:

$$R_T = 1/(\sigma A) + R_C, \quad (1)$$

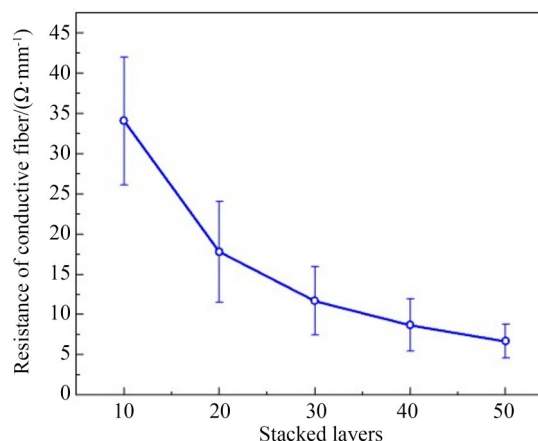
其中: R_T 为导电纤维的电阻, l 为导电纤维的长度, σ 为导电纤维的电导率, A 为导电纤维的横截面积, R_C 为导电纤维与基材的接触电阻^[30]。在导电纤维长度、电导率和导电纤维与基材的接触电阻不变的前提下,纤维堆叠层数增加可以近似等效为纤维横截面积增大,从而引发纤维的电阻减小。通过调整纤维的堆叠层数,可以控制导电纤维的电阻在 6.7~34.1 Ω/mm 范围内改变。

自堆叠效应可使前驱体纤维实现在柔性基材上快速堆叠,进而制备出三维导电结构,有效地提升柔性电子器件的性能。



(a) 前驱体纤维厚度与堆叠层数之间的关系

(a) Relationship between height of precursor fiber and stacked layers



(b) 导电纤维的电阻与堆叠层数之间的关系

(b) Relationship between the resistance of conductive fibers and the number of stacked layers

图 7 纤维的相关参数与堆叠层数之间的关系

Fig. 7 Relationship between the relevant parameters of the fiber and the number of stacked layers

3.4 湿度传感器的制备

银氨络合溶液制备的导电纤维对于湿度具有灵敏的电阻响应特性,这一特性可以用于湿度传感器的研发与制备。

湿度传感器的材料是以 PET 为基底的叉指电极,制备的过程如下,垂直于 PET 的叉指方向进行制备前驱体纤维,随后将 PET 放置在加热台上,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 60 min 得到导电纤维,取下后自然冷却至室温。

为验证该传感器在不同湿度条件下的响应情况,在室温下配置了不同的饱和盐溶液用以模拟不同的相对湿度,饱和盐溶液和相对湿度

的对应关系如表 1 所示。由于盐分子与水分子之间的相互作用不同,不同盐溶解时会释放或吸收水分子,这些相互作用会影响溶液的蒸汽压和湿度。

表 1 饱和盐溶液与相对湿度
Tab. 1 Saturated salt solution and relative humidity (%)

饱和盐溶液	LiCl	CH ₃ COOK	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	NaBr	KI	NaCl	KBr	KNO ₃	CuSO ₄
相对湿度	11.3	23.1	33.1	43.2	57.5	69.9	75.5	81.7	94.6	98.0

测量传感器电阻时,将叉指电极的两电极分别用导线与万用表连接,随后将叉指电极伸入盛有饱和盐溶液的容器内,静置于溶液以上接近瓶口的位置,待万用表电阻示数稳定后纪录读数。对传感器性能的刻画采用电阻响应进行刻画,公式如式(2)所示:

$$response = \frac{R_0 - R}{R_0} \times 100\%, \quad (2)$$

其中: R_0 表示相对湿度是0%时传感器初始电阻, R 表示传感器的电阻测量值。

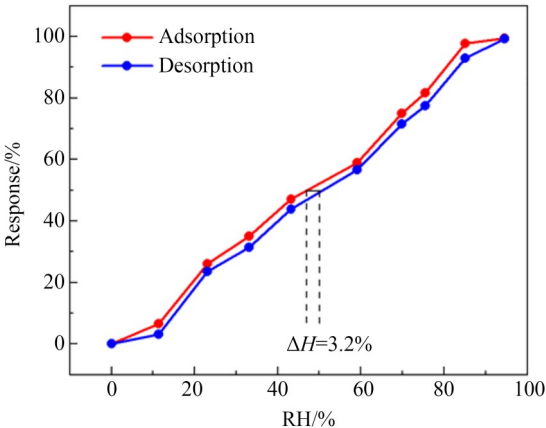
图 8(a)展示了传感器电阻响应与相对湿度之间的关系,在 20%~80% 相对湿度区间内,二者之间具有良好的线性关系。图 8(b)展示了传感器在 11% 至 94% 相对湿度之间循环变换的实时电阻响应,可以看出传感器在高低湿度变化下响应周期短暂,响应幅度明显,响应稳定性能优良。

对于湿度传感器来说,功能材料表面的液固起电过程以电子传递为主。传感器的湿度传感机制可以基于功能材料上的 H₂O 分子吸附、转移、填充来解释。

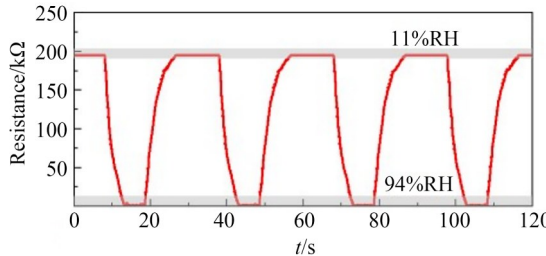
传感器的水敏性主要分为三个阶段。低湿度环境时,只有很少的 H₂O 分子通过氢键物理吸附在纤维表面活性位点上,填充导电纤维中相邻银纳米颗粒的间隙,增大相邻银纳米颗粒接触面积,叉指电极间形成单向导电路径。

中等湿度环境时,随着环境湿度的上升,由于导电纤维上富含氧官能团,具有良好亲水性,表面形成水层的物理吸附,同时发生解离过程,产生 H₃O⁺作为载流子,形成交叉导电通道。

高湿度环境时,环境中大量 H₂O 分子填充在排列有序、致密的导电纤维间隙,通过单氢键在羟基上形成多层吸附,形成连续的水膜,此时物理吸附层出现类液体的状态,相邻水分子间的质



(a) 电阻响应与相对湿度之间的关系
(a) Relationship between resistance response and relative humidity



(b) 相对湿度在11%与94%循环变化下传感器的实时电阻
(b) Real-time resistance of the sensor under 11% and 94% relative humidity cycles

图 8 湿度传感器响应性能
Fig. 8 Response performance of humidity sensor

子跃迁更容易,电荷传输基于 Grotthuss 链式反应^[31]: $(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O})$ 。传感器的导电性得到了较大提升。

为了直观展现传感器在不同湿度下的工作情况,PET 与 5V 的直流电压源并联,并分别连接相同规格型号的发光二极管,电路图如图 9(a)所示。由 CH₃COOK, K₂CO₃, KI 和 KBr 的饱和盐溶液提供对应的湿度环境。随着湿度升高,PET 上的导电纤维的电阻随着湿度的增大而减小,二极

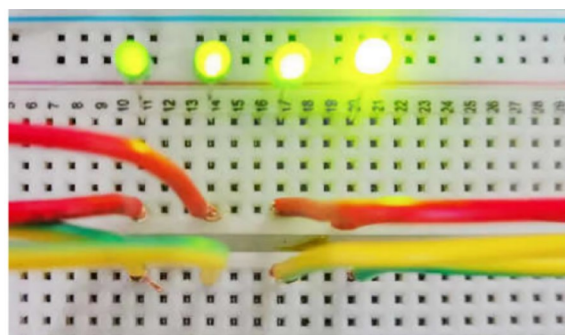
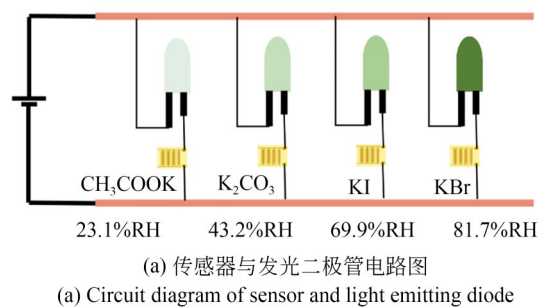


图 9 传感器电路图

Fig. 9 Sensor circuit diagram

管的亮度随之增大,图 9(b)为电路实物图。传感器对于湿度的有着灵敏的电阻响应特性,在运动检测和健康管理等领域具有可观的应用前景。

参考文献:

- [1] 张森浩, 邱东海, 衣宁, 等. 可穿戴柔性电子的快速制备与医疗应用[J]. 光学精密工程, 2019, 27(6): 1362-1369.
ZHANG S H, QIU D H, YIN, *et al.* Rapid preparation and medical application of wearable Flexible electronics[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2019, 27(6): 1362-1369. (in Chinese)
- [2] WANG H M, LI S, LU H J, *et al.* Carbon-based flexible devices for comprehensive health monitoring [J]. *Small Methods*, 2023, 7(2): 2201340.
- [3] ZHU C, WU J W, YAN J H, *et al.* Advanced fiber materials for wearable electronics[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(1): 12-35.
- [4] SUN J Z, SUN R, JIA P, *et al.* Fabricating flexible conductive structures by printing techniques and printable conductive materials[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(25): 9441-9464.

4 结 论

本文以醋酸银、PEO 和异丙醇胺为原料,成功制备了银氨络合溶液。溶液制备利用了银氨络合机理,克服了金属颗粒的团聚,做到长期保存。与银纳米颗粒溶液相比,银氨络合溶液制备的前驱体纤维在 50 °C 低温烧结形成的导电纤维具有更低的电阻值,可以达到 365 Ω/mm ,这种低温烧结的性能避免了柔性基材在高温变质的缺陷,保证导电纤维与柔性基材的结合力。此外,制备的前驱体纤维具有良好的自堆叠性能,单根纤维直径约为 1.124 μm ,堆叠 50 根后前驱体纤维簇的直径约为 57.60 μm ,符合自堆叠的线性规律,可以实现三维导电结构的堆叠,通过调节堆叠层数可控制导电纤维电阻在 6.7~34.1 Ω/mm 范围内改变。值得注意的是,利用银氨络合溶液设计的湿度传感器具有理想的电阻响应性能,正行程中迟滞率低至 3.2%,并在湿度循环变化的测试中展现出响应周期短、响应幅度明显和响应稳定性优良的特点。因此,银氨络合溶液在柔性电子制备、健康管理和运动监测等领域具有广阔的发展前景。

- [5] YANG W D, CHENG X, GUO Z H, *et al.* Design, fabrication and applications of flexible RFID antennas based on printed electronic materials and technologies[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(2): 406-425.
- [6] ZHANG S, WANG L, LUO Y, *et al.* A convenient, low-cost graphene UV-cured additive manufacturing electronic process to achieve flexible sensors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138521.
- [7] JEON HS, YAO W, KIM KH, *et al.* Stable, amphiphobic, and electrically conductive coating on flexible polyimide substrate[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 120: 429-438.
- [8] 郑高峰, 姜佳昕, 康国毅, 等. 光栅编码器电纺直写精确喷印[J]. 光学精密工程, 2021, 29(10): 2393-2399.
ZHENG G F, JIANG J X, KANG G Y, *et al.* Op-

- tical grating encoder via precise electrohydrodynamic direct-writing[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2021, 29(10): 2393-2399. (in Chinese)
- [9] LIU X M, TONG J L, WANG J J, *et al.* BaTiO₃/MXene/PVDF-TrFE composite films *via* an electrospinning method for flexible piezoelectric pressure sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(14): 4614-4622.
- [10] 赵扬, 姜佳昕, 张恺, 等. 基于电纺直写的图案化微纳结构喷印技术[J]. *光学精密工程*, 2016, 24(9): 2224-2231.
- ZHAO Y, JIANG J X, ZHANG K, *et al.* Precision deposition of micro/nano pattern printed by electrohydrodynamic direct-write [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2016, 24(9): 2224-2231. (in Chinese)
- [11] XU J, CHEN Y, ZHANG W, *et al.* Direct ink writing of nAl/pCuO/HPMC with outstanding combustion performance and ignition performance [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 236: 111747.
- [12] KSAPABUTR B, PANAPOY M. *Fundamentals of Electrospinning and Safety* [M]. Metal Oxide-Based Nanofibers and Their Applications. Elsevier. 2022: 3-30.
- [13] NIKBAKHTNASRABADI F, HOSSEINI E S, DERVIN S, *et al.* Smart bandage with inductor-capacitor resonant tank based printed wireless pressure sensor on electrospun poly-L-lactide nanofibers [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2022, 8(7): 2101348.
- [14] 肖渊, 李倩, 张威, 等. 微喷印原电池置换成型织物基柔性导电路径的影响因素研究[J]. *纺织学报*, 2022, 43(10): 89-96
- XIAO Y, LI Q, ZHANG W, *et al.* Influencing factors on flexible fabric-based electrical circuit formation by micro-jet printed primary cell replacement deposition [J]. *Journal of Textile Research*, 2022, 43(10): 89-96 (in Chinese)
- [15] DOUGLAS S P, MRIG S, KNAPP C E. MODs *vs.* NPs: vying for the future of printed electronics [J]. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2021, 27(31): 8062-8081.
- [16] BHAT K S, AHMAD R, WANG Y S, *et al.* Low-temperature sintering of highly conductive silver ink for flexible electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(36): 8522-8527.
- [17] REZAGA B F Y, DONNABELLE L BALELA M. Chemical sintering of Ag nanoparticle conductive inks at room temperature for printable electronics [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(13): 17764-17779.
- [18] HE J, ZHENG X, ZHENG Z, *et al.* Pair directed silver nano-lines by single-particle assembly in nanofibers for non-contact humidity sensors [J]. *Nano Energy*, 2022, 92: 106748.
- [19] LIU N, SUN X, CHEN Z, *et al.* Direct ink writing of dense alumina ceramics prepared by rapid sintering[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(20): 30767-30778.
- [20] RAJ R, DIXIT A R. Direct ink writing of carbon-doped polymeric composite ink: a review on its requirements and applications [J]. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2023, 10(4): 828-854.
- [21] AZIZ SB, MARIF RB, BRZA MA, *et al.* Structural, thermal, morphological and optical properties of PEO filled with biosynthesized Ag nanoparticles: new insights to band gap study[J]. *Results in Physics*, 2019, 13: 102220.
- [22] ZHANG Z, HE H, FU W, *et al.* Electro-hydrodynamic direct-writing technology toward patterned ultra-thin fibers: advances, materials and applications[J]. *Nano Today*, 2020, 35: 100942.
- [23] NAZEMI M M, KHODABANDEH A, HADJIZADEH A. Near-field electrospinning: crucial parameters, challenges, and applications[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2022, 5(2): 394-412.
- [24] BISHT G S, CANTON G, MIRSEPASSI A, *et al.* Controlled continuous patterning of polymeric nanofibers on three-dimensional substrates using low-voltage near-field electrospinning [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(4): 1831-1837.
- [25] 李文望, 郑高峰, 王翔, 等. 电纺直写纳米纤维在图案化基底的定位沉积[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(10): 2231-2238
- LI W W, ZHENG G F, WANG X, *et al.* Position deposition of electrospinning direct-writing nanofiber on pattern substrate [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(10): 2231-2238 (in Chinese)
- [26] FANG J, WANG H X, NIU H T, *et al.* Evolution of fiber morphology during electrospinning[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(5): 2553-2561.
- [27] MOHAN A, SINGHAL R, RAMANAN S R. A study on the effect of the collector properties on the fabrication of magnetic polystyrene nanocomposite

- fibers using the electrospinning technique[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(6): 643-650.
- [28] MOU Y, WANG H, PENG Y, *et al.* Low temperature enhanced flexible conductive film by Ag flake/ion composite ink[J]. *Materials & Design*, 2020, 186: 108339.
- [29] PARK Y S, KIM J, OH J M, *et al.* Near-field electrospinning for three-dimensional stacked nano-architectures with high aspect ratios[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(1): 441-448.
- [30] PIDCOCK G C, PANHUIS MIN HET. Extrusion printing conducting gel-carbon nanotube structures upon flexible substrates[C]. 2010 *Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices*. 12-15, 2010, Canberra, ACT, Australia. IEEE, 2011: 179-180.
- [31] ZHANG J, ZHEN Y, XUE H, *et al.* An urchin-like $\text{SnO}_2/\text{NaNbO}_3$ nanocomposite with stable humidity-sensing properties at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 283: 643-650.

作者简介:



康国毅(1995—),男,福建泉州人,博士研究生,主要从事电纺直写方面的研究。E-mail: 35120190154070@xmu.edu.cn

通讯作者:



郑高峰(1984—),男,福建泉州人,博士,副教授,博士生导师,2006年于武汉科技大学获得学士学位,2011年于厦门大学获得博士学位,主要从事静电纺丝和微纳米系统制造方面的研究。E-mail: zheng_gf@xmu.edu.cn