

纳米纸在绿色电子器件中的研究进展

季春燕¹, 李新国¹, 刘恺然¹, 李文波¹, 李红变^{2*}

1. 京东方科技集团股份有限公司, 北京 100176

2. 国家纳米科学中心纳米生物效应与安全性实验室, 北京 100190

摘要 纳米纸是由纳米纤维素自组装形成的二维薄膜材料, 具有高透明性和极低的表面粗糙度, 是一种理想的柔性电子器件基底材料。与合成高分子基底材料相比, 纳米纸可以生物降解, 为绿色电子器件的制备提供了条件。本文梳理了纳米纸的制备工艺、纳米纸的特点及纳米纸在柔性绿色电子器件, 尤其是场效应晶体管、能源器件和发光器件等方面的应用。针对纳米纸在大规模低成本制备、在柔性绿色电子器件中存在的问题进行了分析, 并对纳米纸在生物传感中的应用进行了展望。

关键词 绿色电子器件; 纳米纸; 纳米纤维素; 粗糙度

人们身处于电子产品爆炸的时代, 电子产品的广泛使用和快速更迭造成了大量的电子垃圾。这些电子垃圾中, 主要是基于石油基衍生物的合成高分子材料, 绝大多数不可回收、难以降解, 对地球生态环境造成了难以逆转的伤害。近年来, 科学家一直致力于寻找来源更广泛、可生物降解的环保材料来替代石油基衍生物。

纤维素是地球上储量最丰富的天然有机大分子聚合物, 广泛存在于自然界的木材、细菌、背囊类动物和藻类植物中。据报道, 每年由生物体产生的纤维素高达 1.5 万亿吨^[1], 由纤维素组成的纸是一种成本更低的柔性材料。其易于生物降解, 可用于构建环境友好、生物友好的“绿色”电子器件, 以满足人类社会可持续发展的要求。

对于纸基柔性电子器件来说, 其电路的精细程度与纸基底的表面粗糙度直接相关。由纳米纤维素组装而成的纳米纸, 其粗糙度仅为几纳米, 且具有和塑料相似的柔性及透明度, 为精密电子器件的制备提供了条

件。此外, 纳米纸还保持了普通纸张的可折叠性能, 在场效应晶体管、射频识别、智能驱动、发光器件、能源存储、生物传感等领域受到了广泛关注。本文将对纳米纸的分类、制备、特性及其应用展开详细论述。

1 纳米纤维素和纳米纸

人们日常生活中接触到的纤维素主要来自木材, 约占木材质量的 40%~45%。1938 年 Payen 用硝酸处理木材首次分离出了纤维素^[2]。纤维素是成千上万个 D-葡萄糖通过 β -1, 4-糖苷键连接而成的长链高分子聚合物^[3]。纤维素链通过链间的氢键组成宽度为 3~5 nm 的原纤, 这些原纤通过氢键结合形成微纤。这些微纤的直径为 5~10 nm, 长度为数微米, 即为通常意义的纳米纤维素。这些纳米纤维素再通过氢键相互作用进一步组装成纳米纤维素束, 纳米纤维素束进一步组装成细胞壁(图 1)^[4]。根据不同来源, 纤维素的聚合度分布在

收稿日期: 2018-04-10; 修回日期: 2018-11-26

基金项目: 企业委托开发项目柔性复合传感器(19823)

作者简介: 季春燕, 高级研究员, 研究方向为柔性电子器件, 电子信箱: xiaoyan_200518@163.com; 李红变(通信作者), 副研究员, 研究方向为柔性电子器件, 电子信箱: lih@nanoctr.cn

引用格式: 季春燕, 李新国, 刘恺然, 等. 纳米纸在绿色电子器件中的研究进展[J]. 科技导报, 2019, 37(11): 82-91; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2019.11.010

30~1万。在纤维素分子链中,无定型区和结晶区呈交替分布^[5-6]。木材纤维的细胞壁由初生层和三层次生层组成,每一层都由成百上千根纳米纤维素以特定排布构成。因此,如何通过化学处理或/和机械处理将纳米纤维素从木材纤维的细胞壁中有效分离出来,是制备纳米纤维素的重要步骤。

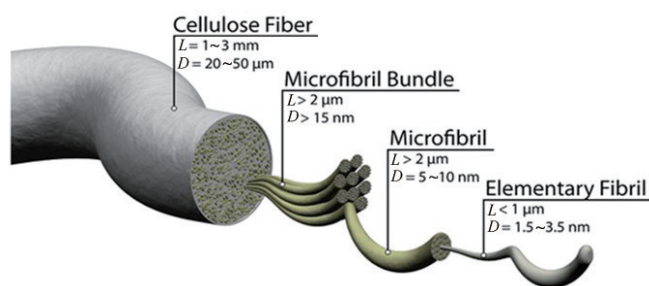


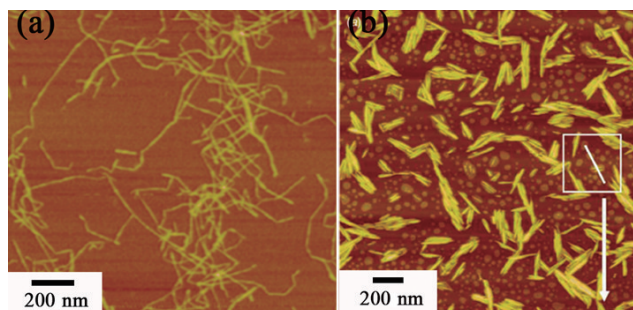
图1 纤维结构分解

Fig. 1 Microstructure of the cellulose fibers

不同方法制备的纳米纤维素在结构和形貌上具有明显区别。根据制备方法及纤维形态的不同分为纳米纤丝化纤维素(nanofibrillated cellulose, NFC)^[7]和纳米微晶纤维素(nanocrystal cellulose, NCC)^[8-9]。

NFC是通过机械处理(均质处理、研磨、超声处理等)和预处理(酶处理、碱处理、氧化处理)相结合的方法制备而成,其纤维直径为4~100 nm,长度为500~2000 nm,如图2(a)所示。其具有高的长径比(100~150)、较大的比表面积(100~200 g/m²)、极高的径向抗张强度及良好的弹性模量^[5-12],纤维径向上同时含有杂乱无章的无定型区和高度有序的结晶区。1983年, Turbak等^[13]首次报道了用机械处理的方法从纤维素细胞壁分离出了NFC。之后,高效、快速、节能地进行NFC的分离,成为了人们研究的热点。由于NFC具有高表面积,且表面含有大量的羟基,在干燥的过程中纤维素会在水的表面张力作用下发生聚集,纳米纤维素之间利用氢键相互作用形成致密的薄膜状纳米纤维网络,即纳米纸。利用酸水解除去纤维素上的无定形区,便得到棒状、高结晶度的NCC。NCC的长度为50~500 nm,直径为3~70 nm,如图2(b)所示。与NFC相比,NCC具有更高的结晶度和力学强度,主要用作增强型添加剂提高复合材料的力学性能,在涂料、防伪以及复合材料等领域具有广泛应用。

由于纳米纤维素分散体质量分数一般小于1%,固含量很低,因此纳米纤维素的得率基本都在50%以下。而且纳米纤维的直径非常小,羧基之间发生静电排斥



(a) NFC原子力扫描电镜^[10] (b) NCC原子力扫描电镜^[11]

图2 不同制备方法得到的纳米纤维素结构对照

Fig. 2 Morphological comparison of NFC and NCC

使得其在水溶液中十分稳定,不易团聚,导致在过滤制备纳米纸时耗费大量的时间和能量。目前每千克NFC生产成本为300~600元,是塑料的20倍,如果能够将纸浆原料的价格优势转化到最终产品上,可以得到更广泛的应用。有研究人员报道了颇具产业前景的集成生产方法^[14]。在浓缩二羧酸中,一部分纤维素水解为NCC,剩下的水解为纤维素固态残基(CSR)。接下来CSR就可以原纤化形成NFC的羧酸盐,通过调控酸水解和原纤化程度可以改变NFC和CNC的产量比例。该过程所需能耗很低,产率极高。而且,反应条件温和,生产过程对环境化学伤害小,产物热稳定性也更高。Chen等^[15]报道了一种碱处理提取纳米纤维的方法,NFC产率达56.5%,生成的副产物水溶性羧甲基纤维素钠也是纤维素的重要原料,因此整个反应接近零损耗。目前积极致力于纳米纤维素的研发和实用化的机构以造纸业巨头为主。长期以来,北欧和北美在实证设备的建设方面走在前列,瑞典和加拿大分别在2011年和2012年启用了全球首台制造NFC的实验装置(日产100 kg)和NCC的实证设备(日产1 t)。由此可见,目前低成本大批量制备纳米纤维素的工艺已经比较成熟,因此如何将这些纳米纤维素加工成低粗糙度、性能稳定的纳米纸,以及进一步开发纳米纸的应用,显得尤为重要。

2 纳米纸的制备工艺

纸是一个真正低成本的柔性载体,卷对卷造纸速度高达100 km/h,制造成本仅为塑料薄膜聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的1/20,聚酰亚胺(PI)的1/300^[16]。印刷工艺被认为是电子器件大规模、低成本化生产的最优选择,纸张良好的柔性、印刷兼容性正是其在柔性电子

领域应用的重要优势。

制备纳米纸的首要条件是制备纳米纸纤维素。按照组成纳米纸的纤维素的不同,可分为基于NFC的纳米纸和基于CNC的纳米纸。

2.1 基于NFC的纳米纸的制备

基于NFC的纳米纸由Nogi等^[17]通过机械处理加以过滤的方法首次制备得到。虽然其透明度只有71.6%,但是该工作开辟了纳米纸制备的先河,为纳米纸的制备及其在电子器件领域的应用奠定了基础。此外,纳米纸还可以采用化学预处理和机械处理相结合的方法制备。例如,Wang等^[18]从硫酸水解木材纤维后的残余物中也分离得到了NFC,且化学预处理可以大大降低分离NFC所需的能耗。之后,人们发现,采用2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)/NaClO/NaBr混合氧化体系预处理纤维素也可以有效降低分离NFC所需的能耗,所需电量仅为直接分离NFC的1/60~1/30。而且,所制备的纳米纸具有更高的透明度和更为优异的阻隔性能。Isogai等^[19]通过TEMPO氧化预处理针叶木纤维,然后通过机械处理得到了直径小于10 nm的NFC,纸张透明度达到了90%,抗张强度和杨氏模量分别达到了233 MPa和6.9 GPa,热膨胀系数只有 2.7×10^{-6} m/K。因此,利用(TEMPO)/NaClO/NaBr体系氧化分离制备NFC,被作为一种常规方法被广泛使用。

2.2 基于NCC的纳米纸的制备

基于NCC的纳米纸主要以常温干燥制备法为主。首先通过旋涂等方式在平整的基底成膜,最后干燥剥离就可以得到纳米纸。但是由于NCC长径比小、刚度大,不易形成连续膜层,通常需要引入高分子添加剂制备复合膜^[20]。Yang等^[21]报道了一种无需高强度机械处理的制备方法。通过使用氧化、离子交换以及交联等方法对NCC纳米纸进行改性,使得纳米纸的抗张强度、热稳定性以及阻隔性都明显增强,但是该方法比较复杂,因此基于单一NCC的纳米纸报道依然很少。

3 理化特性

纳米纸厚度一般在25~100 μm ,密度为0.8~1.5 g/cm^3 ,其具有优异的柔韧性、纳米级的表面粗糙度、较好的热稳定性、高透过率、大的抗张强度和一定的阻隔性。这些优异的性能使得纳米纸能够满足制备下一代“绿色”、透明以及柔性电子器件的需求。以下针对纳米纸

光学、力学、电学和阻隔性能做分别介绍。

3.1 光学特性

纳米纸中纤维素尺寸为纳米级的米级,而且,纳米纸孔隙率很低,纳米纤维素和空气界面的光散射较普通纸张大大降低,因此其具有极高的透明度,可以达到90%以上。图3(a)是甲壳素纳米纤维制备的透明纸^[22],具有良好的柔性和透明度,可以与皮肤完美贴合。该纳米纸的透过率与各种塑料的对照如图3(b)所示。可见其在550 nm处的透过率高达91.7%,不逊于任何塑料基材。这种高透过、超低散射的光学级纸张在显示领域具有广阔的应用前景。Hu等^[23]深入研究了纳米纸的透过性和光散射性能。通过将纳米纤维素和TEMPO氧化的微米级纤维浆料混合抄造,得到的纸张总的光透过率约为90%,光学雾度可以在18%~60%范围调节。在相同紧度下,纸张厚度与光透过率关系不大,但是对光学雾度的影响较大。纤维直径、结构以及纸张的表面粗糙度也都会影响雾度。研究纸张的光散射特性有助于拓宽其在电子器件中的应用范围,例如高雾度的纸张有利于提高光伏器件的吸光效率,中等雾度的纸张可赋予户外显示屏防炫性能,而雾度小于1%的纸张则可应用于要求基材透明的各种电子器件。玻璃、塑料等的最高透过率一般在90%~95%(550 nm),光学雾度一般小于20%(550 nm),且透明度与雾度成反比,如图3(c)所示。而纳米纸可以在保持高透过率的同时兼具高的雾度,如Ha等^[24]用TEMPO氧化木材纤维的方法制备出一种高透过率(>90%, 550 nm)、高雾度(约60%, 550 nm)的纸张,这种高透过率的光学雾度能够有效增加光传播距离,提高光子俘获效率。

作为一种天然晶体,NCC表现出了一些独特的光学特性。1992年Grey等^[25]发现NCC具有手性液晶的性质。当NCC分散在水溶液中时表现为各向同性;而分散在各向异性的溶液中时,原本散乱无序的NCC在临界浓度时会自组装为手性向列结构,在偏振光显微镜下可以观察到呈彩虹纹的图样。此外,NCC作为一种一维光子晶体,折射率能够在空间各个维度呈周期性变化,从而选择性衍射特定波长的光^[26]。当螺距和可见光波长匹配时,就会呈现出色彩斑斓的效果。Micheal等^[27]用两步法合成了具有稳定手性向列结构的多孔光子纤维素膜。首先,将NCC和尿素甲醛前驱体水溶液干燥、加热固化制成手性向列薄膜。然后碱处理去除多余的尿素甲醛得到具有稳定结构的NCC复合膜。从

乙醇到纯水环境,薄膜在膨胀过程中螺距不断变化,外观上从蓝色过渡到红色,如图3(d)所示。这种膜对极性溶剂十分敏感,呈现出神奇的色彩变化。

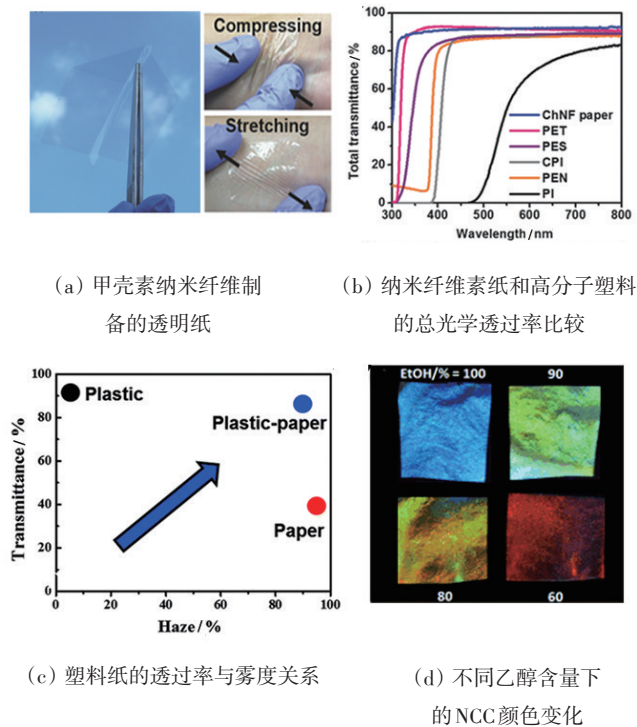


图3 纳米纸的光学特性

Fig. 3 Optical performance of nanocellulose paper

由此可见,利用NFC制备的纳米纸在透明度、雾度等方面均实现了可控调节,并被利用在显示和光电转化领域。而基于NCC的薄膜主要用于可视传感器、彩色显示等领域。如何将这纳米纸在上述领域展现较其他薄膜更优异的性能,并结合纳米纸低成本、可降解的优势实现其应用,是纳米纸在光学领域发展的方向。

3.2 力学性能

材料的拉伸强度、弹性模量和韧性对电子器件十分重要。纸张是纤维素纤维通过氢键、范德华力、静电力等形成相互搭接的二维网络,纤维之间相互作用力的强弱直接决定了纸张的机械性能。由于NCC具有极高的结晶度和较小的长径比,因此,利用NCC直接组装的纳米纸脆度很高,韧性很差,一般不能作为纸张使用。而NCC作为添加剂引入其他高分子如聚乙烯醇(PVA)、聚氯乙烯(PCL)或蚕丝蛋白中可以制备韧性很高的复合薄膜,但是这超过了本文的范畴,因此不再赘述。NFC制备的纳米纸是由许多层纳米纤维素交错而成的网络状薄膜,致密的网络和无数氢键使得它的机械强度比普通纸张高数十倍^[28],抗张强度为200~400 MPa,

杨氏模量为7.4~14 GPa。纳米纸的力学强度与纳米纤维素的尺寸直接相关。Sehaqui等^[29]研究发现,与常规NFC相比,采用TEMPO氧化的NFC直径更小,因此制成的纳米纸抗张强度和韧性更佳。Zhu等^[30]用直径27 μm 的木材纤维和直径28、20、11 nm的TEMPO氧化NFC分别制备纸张,发现纸张的屈服应力和延展性、韧性和强度均随着纤维尺寸减小而增大,如图4(a)所示。这主要是因为纤维素尺寸的减小使得缺陷区域相应减少,原纤间更容易形成氢键。此外,纳米纤维素在组装过程中形成的孔隙结构对纳米纸的力学强度也有明显影响。研究发现^[31],过高的孔隙率会减小本可以形成氢键的接触区域,从而降低了纸张的抗张强度和杨氏模量。如图4(b)所示,随着内部孔隙率的上升,纳米纸的强度明显降低。

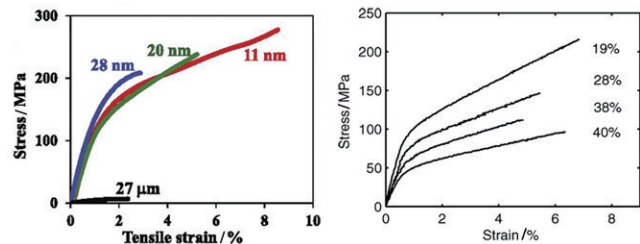


图4 纳米纸的力学特性

Fig. 4 Mechanical properties of nanopaper

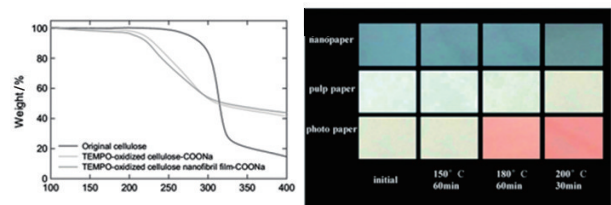
除调控纳米纸纤维素的尺寸和纳米纸的孔结构之外,向纳米纸中引入添加剂也是提高纳米纸强度的有效手段。例如,Wu等^[32]在TEMPO氧化的纳米原纤中加入5%蒙脱石纳米片,制得了抗张强度和杨氏模量分别为509 MPa和18 GPa的纳米纸。通过进一步冷抽使得其中部分纤维定向,将纳米纸的杨氏模量提高到了33 GPa,抗张强度为430 MPa。

总体而言,纸张强度和纤维尺寸、孔隙率、纤维素聚合度以及抄造工艺都有关系。此外,使纤维定向也是提高纳米纸力学性能的有效办法。目前已经能够有效从纤维壁分离出直径3.5~5 nm的纳米纤维素,但是如何使纸内纤维定向还是个难题,这也制约了纸张力学性能的进一步提升。

3.3 热稳定性

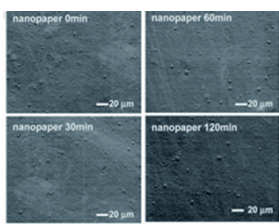
纤维素是一种生物大分子,高温下会发生分解,因此应用于精密电子领域时必须考虑其热稳定性。热稳

定性通常用热分解温度和热膨胀系数两个指标来衡量。原生纤维素能够耐 300℃ 高温,但是经化学修饰过后热稳定性通常会下降。硫酸水解和 TEMPO 辅助氧化是制备尺寸均一纳米纤维素的有效方法,但是羧基和硫酸基团的引入会降低热分解温度。如图 5(a) 所示,TEMPO 氧化后纤维素的热降解温度远低于原生纤维素。经碱处理后,热分解温度有一定程度的升高。虽然纳米纤维素的热稳定性较原生纤维素有所降低,但是纳米纸由单一纳米纤维素组成,纯度高,因此其热稳定性仍远高于木浆直接制备的纸张和感光纸,如图 5(b) 所示。图 5(c) 进一步显示在不同温度加热后,纳米纸的表面形貌没有明显变化,也进一步证明了纳米纸具有良好的热稳定性。CNC 轴向热膨胀系数 (CTE) 为 $0.1 \times 10^{-6}/K$,与碳纤维相当。NFC 纤维素链上同时含有结晶区和无定型区,热膨胀系数为 $8.5 \times 10^{-6}/K$,比 CNC 高,但是低于塑料 ($20 \sim 100 \times 10^{-6}/K$),如图 5(d) 所示^[35]。纤维素低的热膨胀系数为纳米纸作为稳定的基底加工电子器件奠定了基础^[33-38]。

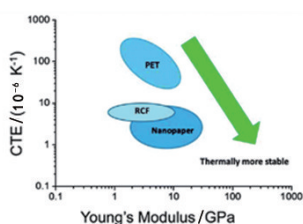


(a) 天然纤维素, TEMPO 氧化纤维素, 含有羧酸钠的 TEMPO 氧化纤维素薄膜的热重分析

(b) 不同纸张的热稳定性对照



(c) 纳米纸在不同温度下的表面形貌对照



(d) PET, 再生纤维薄膜, 纳米纸的热膨胀系数和杨氏模量对照

图 5 纳米纤维素的热稳定性

Fig. 5 Thermal stability of nanocellulose and nanopaper

3.4 电学特性

对于纸张而言,电阻是其最核心的电学表征参数。此外,介电常数、介电损耗系数、充电电位和衰减率以及介电击穿强度也都是非常重要的电学参数。这些参数受温湿度、电场、测量频率等多种因素制约。纸张电阻

的可靠性测试比较复杂,一方面因为环境湿度变化时纸内水分子吸附/脱附的响应速度较慢,存在迟滞效应;另外一个原因是常压下纸张电阻测量具有瞬时性,电极极化和扩散双电层的形成导致了初始态高电流的产生。由于纤维素内半纤维素和木质素含量不同,结构也不尽相同,测量结果很难横向比较。在纸张抄造过程中,内部纤维部分定向还会导致电特性呈各向异性。

在 20%~40% 的湿度下,一般纸张的体积电阻率和表面电阻率分别为 $10^{10} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $10^{11} \sim 10^{15} \Omega/\text{cm}^2$ 。湿度从 1% 增加到 99% 时,纤维素体积电阻率急剧减小到 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。Murphy 提出了一种现象学幂律模型来解释这个问题。由于纤维素内部形成水分子吸收通道促进了离子迁移,因此电导率随着水分含量的增加而大幅提升。Murphy 还注意到干燥纤维素的导电性受温度影响也很大^[39-41]。纳米纸在不同温度下的电导率计算公式为

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-W/k_B T) \quad (1)$$

式中, σ_0 为初始电导率 (S/cm), k_B 为玻尔兹曼常数 (J/K), T 为温度 (K), W 为活化能 (J/mol)。

由于 Murphy 的模型假设的离子位点浓度过高,有人提出了基于羟基间渗透和跳跃运输的新模型,认为负责电荷传输的不仅仅是质子,也包括水合离子和杂质离子。Sirviö 等发现电阻的减小和外加电场的变化一致。当载流子浓度恒定时, $\log \sigma$ 和 $E^{0.5}$ 呈线性关系,这和先前的离子跃迁模型一致。此外,纸张厚度、密度和固含量也都会影响电阻。纯纤维素的介电常数 k 值一般为 6~8。一般的纸张由于内部孔隙充斥大量空气,由于空气的介电常数只有 1,纸张在频率 1MHz 的 k 值仅为 1.3~4。当纸张需要作为绝缘用途时,则需要介电常数更高的水、油或者无机材料填充纸页内孔隙来提高材料整体的绝缘性。此外,纸张的密度也是影响其介电常数的重要因素。一般介电常数随纸张厚度增加而增大。当密度为 $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 时,纳米纤维素纸的介电常数 $k=5.3$,比一般塑料基材 PET、PEN、PI 更高。Inui 等在纳米纸中引入 BaTiO_3 、银纳米颗粒/纳米线等高介电常数的纳米材料,发现纸的介电常数随着添加组分的含量增加急剧升高,当银纳米线的体积分数仅为 2.48% 时,介电常数就可以高达 726.5。这种较大范围内可调控的介电特性使得纳米纸的应用更加多元化^[42-43]。

3.5 阻隔性能

衡量材料阻隔性能的两个重要指标是水汽透过率

(WVTR)和透氧率(OTR)。普通纸张是一种多孔材料,并不适用对基材阻隔性能要求很高的包装、柔性显示等领域。可以说,阻隔性能是纸张用于精密电子器件制造的最大制约因素。

由于致密的纳米纤维网络结构,纳米纸在阻隔性上先天优于一般纸张。Syverud等^[44]将纤维素微原纤维和高度晶化的、致密的纳米纤维素混合,采用真空过滤的方法制备得到厚度为21~30 μm 的复合纸,对应OTR最小值为17 $\text{mL}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。Fukuzumi等发现利用TEMPO氧化预处理的木材纤维可以制备比传统的机械分离方法更为致密的纳米纸^[45]。纳米纸中加入片状纳米材料能够为气体渗透提供延伸扩散通道,也有助于提升阻隔性能^[46]。目前纳米纤维素天然的亲水性仍然是提升纳米纸阻隔性能的最大挑战。虽然相比普通纸张,纳米纸吸水性已经大大降低,但是它对水分含量仍然十分敏感。对纳米纸进行化学修饰或者在纸浆中添加疏水性材料可以改善纳米纸的阻水性能。Laine等^[47]将纳米纸浸泡在熔融的蜡中,WVTR值从600降到40 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,OTR值为18 $\text{cm}^3\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$ (96%相对湿度)(图6)。如何进一步有效提高纳米纸的阻隔性能是其在电子领域应用的研究重点和难点。

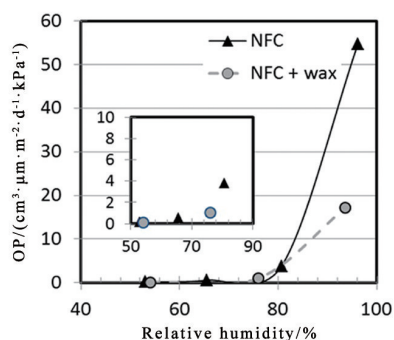


图6 纳米纸的透氧速率

Fig. 6 Oxygen transmission rates of original nanopaper and wax-treated nanopaper

4 纳米纸在绿色电子器件中的应用

纸基电子的研究始于20世纪60年代的西屋电子在纸上蒸镀无机薄膜晶体管^[48]。多年来纸张粗糙多孔的表面结构和化学不耐受性限制了其在电子领域的发展。50多年后的今天,由于纳米技术和印刷电子的迅猛发展,改良后的纸张因具有高透明度、优异的机械性能和表面性能再次吸引了众多研究者的目光,已经作

为一种重要的基底材料和功能材料被广泛用于低成本、可折叠及可丢弃的柔性电子器件。

4.1 场效应晶体管

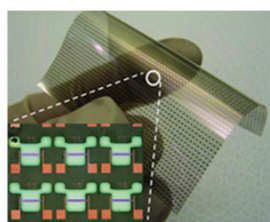
纸作为柔性电子器件基底材料的障碍之一就是其高的表面粗糙度,不易形成稳定连续的功能薄膜层。解决该问题的办法之一是提升纸张的表面光滑度,另一方面是开发对材料兼容性更高的新型晶体管,如IM-OFET(离子调制OFET)。

Sun等^[49]在纸上沉积4 μm 厚的 SiO_2 ,制备的晶体管器件迁移率达21~47 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,40 Hz时的比电容为1.36 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Lim等^[50]用磁控溅射的薄膜沉积工艺制备了以氧化铟镓锌(IGZO)为半导体层的无机晶体管,其中纸张既是器件衬底也是介电层。由于纸张吸湿有利于离子调制,器件开关比达 10^4 ,饱和迁移率高达35 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。但是因为纸张较厚,离子迁移距离的增加可能会导致较慢的开关速度及迟滞问题。纸基衬底作为栅极介电层的另一个问题是纸上形成的扩散双电层会导致邻近FET发生串扰。减小纸张厚度或者图案化纸基介电层可以在一定程度上解决这个问题,不过更精细的图案加工和双面印刷工艺带来了新的挑战。

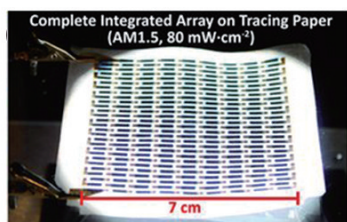
由于无机材料在可弯曲性能上的不足,而纸张又能很好地兼容基于有机溶剂的印刷工艺,因此针对纸基晶体管的研究以有机居多。起初有机场效应晶体管的驱动电压高达10~100 V,发生电击穿的风险很大,在潮湿环境中还可能发生难以逆转的电化学反应,因此开发低电压驱动的OFET对于移动便携式产品尤为重要。现在低压驱动的有机薄膜场效应晶体管通常采用高电容的材料作为绝缘层,或者采用高介电常数的绝缘材料并减小膜层厚度。IM-OFET中的介电层由离子液体、离子凝胶或聚合物电解液组成,相比普通场效应管,对介电层厚度和基材表面粗糙度都不太敏感。电解液中离子和半导体层电荷间隔距离小,电解液界面附近离子发生迁移,并形成双电层结构,因此低频时的电容就可以达到微法级甚至毫法级^[51]。为防止离子渗入半导体层,可以采用聚阴离子电解质作为介电层。

虽然有各种各样的方法克服普通纸张的缺陷,但是具备先天优势的纳米纸显然为更理想的器件载体。日本Fujisaki等报道了一种在玻璃托载的纳米纸上构建的OTFT(organic thin-film transistor,有机薄膜晶体管)阵列^[52]。通过溶液法印刷工艺构建各层,结构示意图如图7(a)所示。器件以含氟聚合物为栅极介电层,以

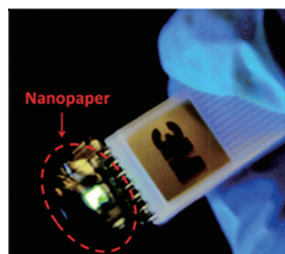
可溶性小分子为有机半导体层,其迁移率为 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,该器件几乎没有迟滞现象,很容易从承载的玻璃上剥离下来。Bao 等设计了一种双层结构的纸基 pH 值传感器。其底层采用常规的木材纤维制成,上层由纳米纤维组成。在更光滑的纳米纤维素层上通过干阴罩工艺蒸镀源漏极、栅极并加工半导体沟道层(石墨烯、 MoS_2),电解液经由多孔层的毛细作用渗透到底部栅极上。当 pH 值增大时,羟基的存在使得石墨烯被 p 型掺杂主导,因此迪拉克点发生正向偏移^[53]。纳米纸基晶体管的性能有望媲美传统玻璃和高分子基晶体管器件,从而大幅拓宽纸基晶体管的应用范畴。



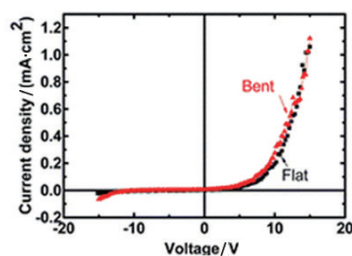
(a) 透明纳米纸上构建的 70×70 的 OTFT 阵列^[50]



(b) 描图纸上制备的太阳能电池阵列^[52]



(c) 构建在柔性透明纳米纸上的 OLED



(d) 纳米纸上的 OLED 在自然和弯曲状态下的电流和电压曲线^[61]

图7 纳米纸光电器件

Fig. 7 Optoelectronics based on nanopaper

4.2 能源器件

太阳能电池是一种新型清洁能源器件。近年来,基于纸基底的柔性太阳能器件被陆续开发。麻省理工学院的研究人员通过原位遮蔽和化学气相沉积法在透明描图纸上制备了全干式光伏电池阵列,如图7(b)所示。虽然其能量转换效率(PCE)不到1.5%,但是其使用寿命却超过了500 h^[54]。Hugo 等^[55]在釉面纸上涂布亲水性介孔材料将纸粗糙度降到10 nm以下,再印刷 a-Si:H 光伏电池,电池效率为3.42%。纳米纸由于具有极高的透明度,在太阳能电池领域有更广泛的应用。Hu 课题组最先在 NFC 制备的透明纳米纸上开发出 PCE 为0.21%的太阳能电池。佐治亚理工的 Zhou 课题组在

NCC 纳米纸上构建了一种可回收的有机太阳能电池。该电池表现出较大的整流暗特性,PCE 达2.7%,平均填充因子为0.54。将电池置于水中后基底迅速分解,再用有机溶剂溶解光活性层,从而达到回收金属的目的,整个过程安全、高效且环保。

除作为基底外,纳米纸还可以作为活性功能层应用在太阳能电池器件中起到了重要作用。研究发现,在有机光伏电池和 GaAs 电池表面简单覆盖高雾度透明纸作为光管理层,PCE 分别提升了10%和23.8%。现阶段的纸张由于表面特性和阻隔性能不佳、内部组分纯度不高,导致器件短路、效率低下、信赖性下降问题频出,严格说来,并非光电器件的理想基材,但是根据其特性设计特殊应用场景的器件仍然不失为一个有前景的研究方向。

除在太阳能电池领域中的应用外,纸在能源存储领域也具有广泛应用,如其可以作为正负极之间的隔膜用于超级电容器中。此外,最近,美国宾汉姆顿和纽约州立大学的研究人员设计出一种纸基微生物燃料电池,由污水中的细菌细胞通过呼吸作用给电池供电,不同的折叠和堆叠方法可以显著提高能量和电流输出,还可以净化环境^[54-56]。

4.3 发光器件

纸是一种质地极致轻薄、完全可折叠的环保材料,因此也被认为有望取代玻璃和塑料,成为下一代柔性显示和绿色照明的理想基材。

普通纸张具有天然的反射表面,表面修饰后可以作为反射显示的背底。纸张用于信息记录的另一个重要特性就是优异的墨水相容性,在印刷和书写过程中能够快速吸收墨水溶液,与纸页内部的纤维牢固结合。Andersson 在与 PE 复合的纸上开发了主动式的电致变色显示器件,搭载 ECTs 和 IM-OFETs 来控制每个像素的开关和刷新,但是切换时间需要 1 s^[55-57]。有机发光二极管(OLED)制造涉及大量薄膜沉积工艺,发光层材料对水氧极为敏感,因此对基材的表面平滑程度和水汽阻隔性能要求极高。2005年 Lamprecht 等^[58]首次报道了基于纸衬底的 OLED 器件。首先在报纸表面沉积一薄层 parylene C,在其表面蒸镀金属镍作为阳极,在 100 mA/cm^2 的电流密度下,工作电压为19.5 V,亮度仅为 342 cd/cm^2 ,PCE 小于0.3%。相比于玻璃和 PEN 基材,环氧树脂复合的纸基 OLED 器件电流和荧光效率分别提高了 35%~50%和5%~20%。

经表面处理的普通纸张成本低廉,虽然能够制备简单的显示器件,但是性能提升有一定局限,因此纸张一度被认为不是理想的OLED基材。不过,这一僵局已被纳米纸打破。人们陆续研究了无机绝缘膜或丙烯酸树脂增强的细菌纤维素纸、再生纤维素基的透明纸^[59-61]所构建的OLED器件,亮度最高达1万 cd/m^2 ,发光效率为20 lm/W 。Zhu等在纳米纤维素制备的透明纸上开发了OLED器件^[62],如图7(c)所示。器件从电子注入层至空穴注入层依次为Ca(20 nm)/聚芴:MoO₃(10 nm)/PEDOT:PSS(30 nm),图7(d)是OLED在自然状态(黑线)和弯曲状态(红线)下的电流与电压曲线。与OLED自然状态相比,弯曲后,OLED的J-V曲线没有发生明显变化,显示基于纳米纸的OLED具有良好的力学稳定性。韩国蔚山大学的Jin等用甲壳素纳米纤维制备出5×25.4 mm大小的透明纸,纸张透过率为92%,弹性模量为4.3 GPa,CTE为 $1.7\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ 。利用表面涂覆薄层PMMA平坦化层后制备的OLED器件开压为2.5 V,亮度达3890 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$,性能与PEN衬底的器件相当^[22]。

相较于其他纸质基材,透明纳米纸展现出了更高的机械强度,更轻的质量以及更优异的热稳定性,是一种用于构建透明和柔性OLED的优异基材。粗糙度对于透明纳米纸而言已经不是障碍,下一步的挑战就是阻隔性能,一旦这个问题得以突破,切入显示和照明行业上游产业链将变得可期。

5 结论

纳米技术的发展让纸这种历史悠久的传统材料正以新的姿态焕发出勃勃生机。作为纸家族的新成员,纳米纸具有优异的光学性能和阻隔性能,高的机械强度和热稳定性,良好的印刷适应性,是构建下一代低成本、可折叠、可丢弃的绿色电子器件的理想基材。

但不可否认的是,目前纸基电子还存在不少问题。纳米纤维素如何快速、高效地从原材料中提取出来,怎样大幅降低纳米纸加工过程中的能耗是对科研和产业界人士的双重考验;另一方面,器件需要提高效率、寿命、信赖性,尤其是从实验室走向应用的系统化集成设计也是一个漫长而充满挑战的过程。

纸基光电器件走向实用化需要寻找的高兼容性的晶体管或者高标准的封装工艺,涉及成本高昂的半导体制程,即使采用优良的纸基材替代玻璃、塑料或者金

属箔片,降低成本的意义并不明显。但是与其他基底材料相比,纸基底与传统的印刷工艺有更大的兼容性,因此,将纸基底与印刷工艺相结合,制备低成本、大面积的纸基器件,是光电器件发展的一个非常有前景的方向。

生物检测可能会是纸未来最具竞争力的方向。和传统的硅、玻璃、塑料相比,纸张具有天然的毛细特性、更高的比表面积和力学柔韧性,可打印且易于回收处理,能够提供十分廉价的生物检测平台,用于微量化学残留检出和疾病的即时诊断,也有望让昂贵的分子检测走进人们日常生活。但是纸张具有吸湿溶胀性,纳米纸基电子器件在湿润的生物环境中使用受到一定的限制,这是纸张甚少直接用于生物体检测的重要原因。因此,在不影响生物相容性的基础上开发一种具有更低表面粗糙度、阻水性更强的纸基结构,是纸基柔性电子器件的制备及其在生物检测领域应用的关键问题。

参考文献(References)

- [1] Scanziani M, Häusser M. Electrophysiology in the age of light [J]. *Nature*, 2009, 461(7266): 930-939.
- [2] Payen A. Memoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux[J]. *Comptes Rendus*, 1938(7): 1052-1056.
- [3] Zhu H, Fang Z, Preston C, et al. Transparent paper: Fabrications, properties, and device applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014(7): 269-287.
- [4] Zhu H, Jia Z, Chen Y, et al. Tin anode for sodium-ion batteries using natural wood fiber as a mechanical buffer and electrolyte reservoir[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3093-3100.
- [5] Frey-Wyssling A. The fine structure of cellulose microfibrils[J]. *Science*, 1954, 119(3081): 80-82.
- [6] Manley R S J. Fine structure of native cellulose microfibrils[J]. *Nature*, 1964, 204(4964): 1155-1157.
- [7] Fengel D, Wegener G. *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*[M]. Germany: Walter de Gruyter, 1983.
- [8] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 71-85.
- [9] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [10] Dieter K, Friederike K, Sebastian M, et al. Nanocellulose: A new family of nature-based materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50: 5438-5466.
- [11] Liimatainen H, Ezekiel N, Sliz R, et al. High-strength nanocellulose-talc hybrid barrier films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 13412-13418.
- [12] Michael T P, Andrés V, John D, et al. Development of the me-

- tology and imaging of cellulose nanocrystals[J]. *Measurement Science and Technology*, 2011, 22(2): 024005.
- [13] Turbar A F, Snyder F W, Sandberg K R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential[C]. Shelton: ITT Rayonier Inc, 1983.
- [14] Wang Q Q, Zhu J Y, Considine J M. Strong and optically transparent films prepared using cellulosic solid residue (CSR) recovered from cellulose nanocrystals (CNC) production waste stream[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(7): 2527–2534.
- [15] Chen J, Akin M, Yang L, et al. Transparent electrode and magnetic permalloy made from novel nanopaper[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 27081–27090.
- [16] Tobjörk D, Österbacka R. Paper electronics[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(17): 1935–1961.
- [17] Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A N, et al. Optically transparent nanofiber paper[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(16): 1595–1598.
- [18] Wang Q, Zhu J, Considine J M. Strong and optically transparent films prepared using cellulosic solid residue recovered from cellulose nanocrystals production waste stream[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(7): 2527–2534.
- [19] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(1): 162–165.
- [20] Cheng S, Zhang Y, Cha R, et al. Water-soluble nanocrystalline cellulose films with highly transparent and oxygen barrier properties[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 973–978.
- [21] Yang H, Tejado A, Alam N, et al. Films prepared from electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose[J]. *Langmuir*, 2012, 28(20): 7834–7842.
- [22] Jin J, Lee D, Im H, et al. Chitin nanofiber transparent paper for flexible green electronics[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(26): 5169–5175.
- [23] Fang Z, Zhu H, Bao W, et al. Highly transparent paper with tunable haze for green electronics[J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7(10): 3313–3319.
- [24] Ha D, Fang Z, Hu L, et al. Paper-based antireflection coatings for photovoltaics[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(9): 1301804.
- [25] Revol J F, Bradford H, Giasson J, et al. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, 14(3): 170–172.
- [26] von Freymann G, Kitaev V, Lotsch B V, et al. Bottom-up assembly of photonic crystals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2528–2554.
- [27] Giese M, Blusch L K, Khan M K, et al. Responsive mesoporous photonic cellulose films by supramolecular contemplating [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(34): 8880–8884.
- [28] Huang J, Zhu H, Chen Y, et al. Highly transparent and flexible nanopaper transistors[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2106–2113.
- [29] Sehaqui H, Zhou Q, Ikkala O, et al. Strong and tough cellulose nanopaper with high specific surface area and porosity[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(10): 3638–3644.
- [30] Zhu H, Zhu S, Jia Z, et al. Anomalous scaling law of strength and toughness of cellulose nanopaper[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(29): 8971–8976.
- [31] Henriksson M, Berglund L A, Isaksson P, et al. Cellulose nanopaper structures of high toughness[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(6): 1579–1585.
- [32] Wu C N, Saito T, Fujisawa S, et al. Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/clay-layered composites[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(6): 1927–1932.
- [33] Sharma P R, Varma A J. Thermal stability of cellulose and their nanoparticles: Effect of incremental increases in carboxyl and aldehyde groups[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114(19): 339–343.
- [34] Fukuzumi H, Saito T, Okita Y, et al. Thermal Stabilization of TEMPO-Oxidized Cellulose[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(9): 1502–1508.
- [35] Hsieh M C, Kim C, Nogi M, et al. Electrically conductive lines on cellulose nanopaper for flexible electrical devices[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 9289–9295.
- [36] Nogi M, Kim C, Sugahara T, et al. High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(18): 181911.
- [37] Yano H, Sugiyama J, Nakagaito A N, et al. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(2): 153–155.
- [38] Zhu H, Xiao Z, Liu D, et al. Biodegradable transparent substrates for flexible organic-light-emitting diodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 2105–2111.
- [39] Sirviö P, Backfolk K, Maldzius R, et al. Dependence of paper surface and volume resistivity on electric field strength[J]. *Journal of Imaging Science and Technology*, 2008, 52(3): 30501-1–30501-8.
- [40] Murphy E J. The dependence of the conductivity of cellulose, silk and wool on their water content[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1960, 16(1/2): 115–122.
- [41] Murphy E J. General atomic and molecular electronic structure system[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1960, 15, 66–71.
- [42] Fahmy T Y A, Mobarak F, El-Meligy M G. Processes Controlling the thermal regime of saltmarsh channel beds[J]. *Wood Science and Technology*, 2008, 42(3): 691–698.
- [43] Inui T, Koga H, Nogi M, et al. Miniaturized flexible antenna printed on a high dielectric constant nanopaper composite[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(6): 1112–1116.
- [44] Syverud K, Stenius P. Strength and barrier properties of MFC films[J]. *Cellulose*, 2009, 16(1): 75–85.
- [45] Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, et al. Transparent and high gas

- barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(1): 162–165.
- [46] Jiang Y, Song Y, Miao M, et al. Transparent nanocellulose hybrid films functionalized with ZnO nanostructures for UV-blocking[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(26): 6717–6724.
- [47] Österberg M, Vartiainen J, Lucenius J, et al. A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 4640–4647.
- [48] Bacon, W S. General system theory[J]. *Popular Science*, 1968, 124–125.
- [49] Sun J, Wan Q, Lu A, et al. Low-voltage electric-double-layer paper transistors gated by microporous SiO₂ processed at room temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(22): 222108.
- [50] Lim W, Douglas E A, Kim S H, et al. High mobility InGaZnO₄ thin-film transistors on paper[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(7): 072103.
- [51] Larsson O, Said E, Berggren M, et al. Insulator polarization mechanisms in polyelectrolyte-gated organic field-effect transistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(20): 3334–3341.
- [52] Fujisaki Y, Koga H, Nakajima Y, et al. Transparent nanopaper-based flexible organic thin-film transistor array[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(12): 1657–1663.
- [53] Bao W, Fang Z, Wan J, et al. Aqueous gating of van der Waals materials on bilayer nanopaper[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10606–10612.
- [54] Barr M C, Rowehl J A, Lunt R R, et al. Direct monolithic integration of organic photovoltaic circuits on unmodified paper[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(31): 3500–3505.
- [55] Águas H, Mateus T, Vicente A, et al. Thin film silicon photovoltaic cells on paper for flexible indoor applications[J]. *Advanced functional materials*, 2015, 25(23): 3592–3598.
- [56] Gao Y, Choi S. Stepping toward self-powered papertronics: Integrating biobatteries into a single sheet of paper[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(1): 1600194.
- [57] Andersson P, Nilsson D, Svensson P O, et al. Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(20): 1460–1464.
- [58] Lamprecht B, Thünauer R, Ostermann M, et al. Organic photodiodes on newspaper[J]. *Physica Status Solidi A*, 2005, 202(5): R50–R52.
- [59] Legnani C, Vilani C, Calil V L, et al. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517(3): 1016–1020.
- [60] Nogi M, Yano H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(10): 1849–1852.
- [61] Purandare S, Gomez E F, Steckl A J. High brightness phosphorescent organic light emitting diodes on transparent and flexible cellulose films[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(9): 0940–12.
- [62] Zhu H, Xiao Z, Liu D, et al. Biodegradable transparent substrates for flexible organic-light-emitting diodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 2105–2111.

Nanocellulose paper fabrication and application in green electronics: A review

Ji Chunyan^{1*}, Li Xinguo¹, Liu Kairan¹, Li Wenbo¹, Li Hongbian^{2*}

1. BOE Technology Group Co., Ltd., Beijing 100176, China

2. CAS Key Laboratory for Biomedical Effects of Nanomaterials and Nanosafety, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

Abstract Nanopaper is a kind of film which is made up of nanocellulose fibers. Featuring high transparency and low roughness, nanopaper is considered an ideal substrate for flexible electronics. Compared with synthetic polymers, nanopaper is decomposable and provides a promising candidate for the fabrication of green electronics. In this review, fabrication of nanopaper, its properties and applications in field effect transistors, energy devices and OLEDs are summarized. At last, challenges to nanopaper including large-scale and low-cost fabrication and application in green electronics are addressed. The potential application of nanopaper in biosensors is also discussed.

Keywords green electronics; nanopaper; nanocellulose fiber; roughness ●



(责任编辑 田恬)