

# 水性纳米银石墨烯复合导电油墨的制备及性能

郭丽媛<sup>1</sup> 罗洋<sup>1</sup> 卫龙<sup>2</sup> 赵华登<sup>1</sup>

1. 陕西科技大学化学与化工学院 陕西西安 710021

2. 陕西宝塔山信誉科技有限公司 陕西咸阳 713100

**摘要:** 导电填料作为导电油墨重要组成部分,影响着导电油墨的性能和应用。由于纳米银导电油墨原料昂贵,稳定性较差不能够长时间的保存,严重限制了其商业化的应用,为了扩宽其应用方向以及提高导电油墨的性能。首先将氧化石墨烯和硝酸银均匀分散于乙醇溶液中,然后加入水合肼作为还原剂,通过一步还原法制备出了纳米银/石墨烯复合材料,并将其应用于导电油墨。通过研究发现纳米银/石墨烯复合材料的微粒直径在40~60 nm,当纳米银,纳米银/石墨烯的比例为1:1时,具有最小的电导率为 $7.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。

**关键词:** 纳米银; 石墨烯; 导电油墨; 水性

## 前言

油墨是用于印刷的重要材料,随着科技的不断发展导电油墨被广泛应用于射频识别(RFID)标签天线<sup>[1]</sup>、印刷电路板、薄膜开关等印制电子产业<sup>[2]</sup>。

由于纳米银导电油墨具有更低的电阻率和更高的导电性,这使得其被广泛的应用于电子产品的制造中<sup>[3]</sup>。但是在实际应用中,纳米银颗粒易于聚集形成团簇,并且容易被氧化,这些情况都导致纳米银导电性能下降。

石墨烯具有高导电率,化学稳定性好,热稳定性好等诸多优点,自被制备成功以后广泛的引起了人们的关注,并应用于导电油墨的研究<sup>[4]</sup>。石墨烯导电油墨和纳米银导电油墨二者独特的性质使得石墨烯/纳米银复合导电油墨引起了诸多研究者的兴趣<sup>[5]</sup>。

本文通过一步法制备纳米银/石墨烯复合导电材料,并且使用自制的水性UV光固化树脂作为连接料,制备了水性光固化纳米银/石墨烯复合导电油墨,研究了光固化时间及纳米银和纳米银/石墨烯复合材料的比例对导电油墨应用性能的影响。

## 一、实验

### (一) 实验原料

硝酸银( $AgNO_3$ ); 水合肼( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ); 聚乙烯

吡咯烷酮(PVP); 无水乙醇( $C_2H_5OH$ ); 天然石墨(C); 浓硫酸( $H_2SO_4$ ); 硝酸钠( $NaNO_3$ ); 高锰酸钾( $KMnO_4$ ); 双氧水( $H_2O_2$ ); 浓盐酸(HCl); 氯化钡( $BaCl_2$ ); UV树脂。

### (二) 实验过程

#### 1. 纳米银的制备

配置 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的硝酸银水溶液,取硝酸银溶液于三口烧瓶中,向中加入适量的PVP, $n(PVP)/n(AgNO_3)$ 比例为1.5:1,在 $50^\circ C$ 下水浴搅拌,用恒压滴液漏斗滴加适量的水合肼溶液,继续搅拌30 min,冷却至室温。对制备好的纳米银离心15 min,用无水乙醇对离心后的产物进行多次洗涤、离心后将沉淀重溶于乙醇得到纳米银乙醇分散液。实验原理如图1所示:

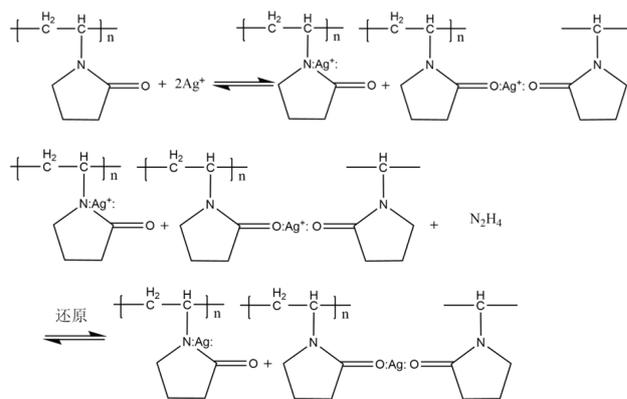


图1 纳米银还原过程示意图

#### 2. 纳米银/石墨烯复合材料的制备

本文采用Hummers法制备氧化石墨烯。实验原理如

**作者简介:** 郭丽媛(1990-),性别:女,民族:汉,籍贯:陕西省铜川市,学位:博士,职位:实验师,职称:实验师,研究方向:高分子材料。

图2所示:

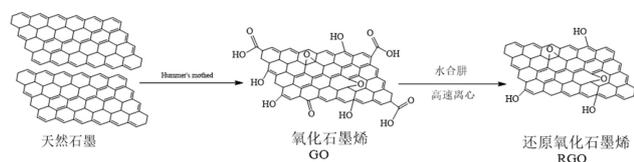


图2 氧化石墨烯制备流程图

取制备好的氧化石墨烯悬浮液并用无水乙醇稀释;取适量的硝酸银加入到10 ml的无水乙醇中使其完全溶解,并将其和配好的悬浮液混合均匀,加入定量PVP,超声粉碎10 min。将混合溶液转移到60℃的水浴上进行搅拌,边搅拌边加入水合肼,搅拌1 h后停止,冷却降温,离心,之后使用乙醇,去离子水反复重溶、离心、洗涤多次。即得到在乙醇中分散较稳定的纳米银/石墨烯分散液。

### 3. 水性UV固化导电油墨的制备

称取定量的自制UV树脂,向其中加入总量为60%的纳米银和纳米银-石墨烯,助剂以及光引发剂,经均匀分散10 min后,遮光处静置消泡,之后将油墨印刷至基材上,经UV固化后,对其性能进行测试。

### (三) 测试与表征

透射电镜(TEM)测试,红外光谱(FT-IR)表征,X射线衍射(XRD)测试,紫外可见分光光谱(UV-vis)测试,电导率测试。

### 二、结果与讨论

#### (一) 纳米银/石墨烯复合材料形貌分析

图3为所制备的纳米银分散液和纳米银-石墨烯复合材料的透射电镜图(TEM),从图3(a)中可见,生成的纳米银粒径较小,分散性好。从图3(b)中可见,在石墨烯片层上引入纳米银后,纳米银颗粒随机嵌入片层中。说明制备的纳米银-石墨烯复合材料形貌良好,能形成更多的导电通路,有利于提高导电性。

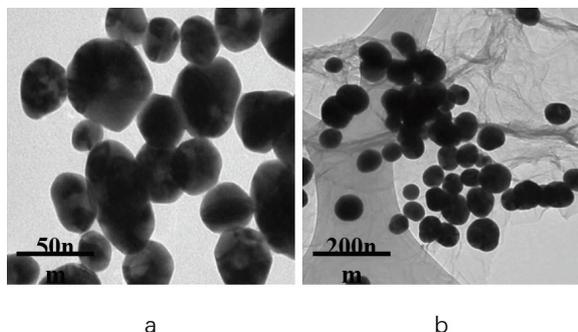


图3 (a) 纳米银透射电镜(TEM);  
(b) 纳米银-石墨烯复合材料透射电镜(TEM)图

#### (二) GO、RGO、Ag-RGO复合材料结构表征

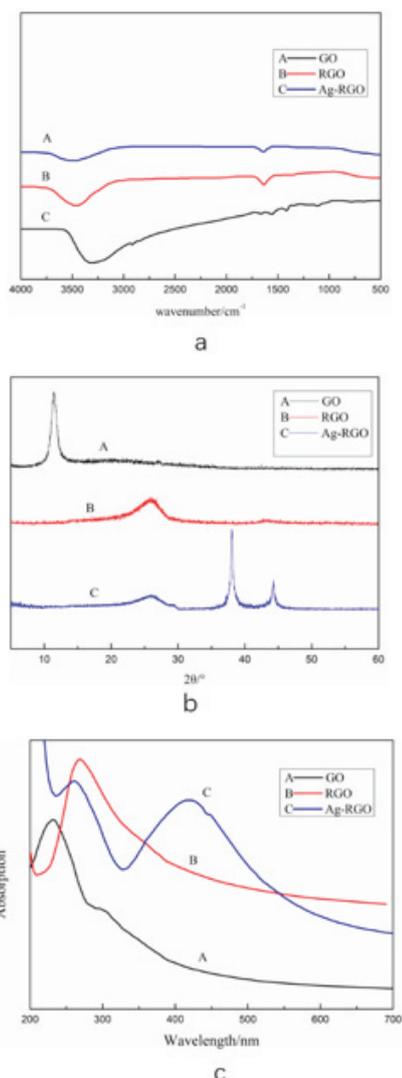


图4 (a) GO、RGO、Ag-RGO复合材料红外光谱图;  
(b) GO、RGO、Ag-RGO复合材料XRD图;  
(c) GO、RGO和Ag-RGO复合材料紫外光谱图

由图4(a)可知,GO在 $3379\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\nu_{\text{-OH}}$ 峰, $1721\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\nu_{\text{C=O}}$ 峰。RGO在 $3382\text{ cm}^{-1}$ 处 $\nu_{\text{-OH}}$ 峰以及 $1390\text{ cm}^{-1}$ 和 $1280\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰消失,可以看出GO被还原。从图4(b)可知,在 $11.2^\circ$ 位置出峰,说明氧化石墨烯被还原。

由图4(c)可知GO在图中观察到两个特征峰,在 $230\text{ nm}$ 和 $300\text{ nm}$ 出峰。通过在UV谱中存在吸收峰来证实银纳米颗粒的形成。

由以上测试及分析可知使用一步还原法成功的制备出纳米银/石墨烯复合材料。

#### (三) 导电基料对性能的影响

实验方案具体配比见表1:

表1 不同导电基料的油墨配方

编号	具体方案 (质量分数)
1#	20%UV树脂、11.25% HDDA; 60%导电基料 (60%纳米银); 5%功能助剂; 3.75%光引发剂
2#	20%UV树脂、11.25% HDDA; 60%导电基料 (50%纳米银、10%纳米银-石墨烯); 5%功能助剂; 3.75%光引发剂
3#	20%UV树脂、11.25% HDDA; 60%导电基料 (40%纳米银、20%纳米银-石墨烯); 5%功能助剂; 3.75%光引发剂
4#	20%UV树脂、11.25% HDDA; 60%导电基料 (30%纳米银、30%纳米银-石墨烯); 5%功能助剂; 3.75%光引发剂
5#	20%UV树脂、11.25% HDDA; 60%导电基料 (20%纳米银、40%纳米银-石墨烯); 5%功能助剂; 3.75%光引发剂
6#	20%UV树脂、11.25% HDDA; 60%导电基料 (10%纳米银、50%纳米银-石墨烯); 5%功能助剂; 3.75%光引发剂
7#	20%UV树脂、11.25% HDDA; 60%导电基料 (60%纳米银-石墨烯); 5%功能助剂; 3.75%光引发剂

1. 导电基料组成对电阻率影响

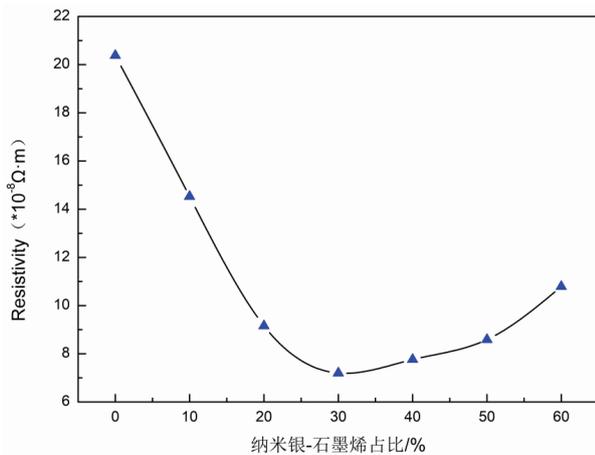


图5 导电基料组成对电阻率影响

图5基料中纳米银和Ag-RGO两种成分不同比例时对涂膜电阻率的影响。从图中可以看出随着油墨导电基

料中纳米银-石墨烯比例增大, 电阻率出现先降低后增高的趋势。

2. 导电基料组成对涂膜性能影响

表2 导电基料对涂膜性能影响

编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
附着力/级	0	0	0	0	1	1	1
铅笔硬度	H	H	H	H	H	H	HB

表2为导电基料组成对涂膜性能影响。从表中可以看出基料的组成成分对附着力和硬度影响较小, 随着含量的增加, 附着力出现轻微下降趋势, 硬度也出现下降。

结语

(1) 通过一步法制备出了分散较稳定的纳米银/石墨烯复合材料, 粒径在40~60 nm之间, 能够稳定的保存。

(2) 通过研究导电基料组成对性能影响中可知, 随着油墨导电基料中纳米银-石墨烯比例增大, 电阻率出现大幅降低, 当比例为1: 1时, 最低为 $7.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ , 对附着力和硬度未有太大的影响。

参考文献

[1]张永芳, 黎亮, 董丽虹, 等.RFID传感标签制备工艺研究进展[J].材料导报, 2023, 37(22): 43-52.

[2]王永秋.几款网印导电油墨的技术创新与分析[J].网印工业, 2016(5): 32-35.

[3]李成波.直写打印柔性电子用纳米银导电油墨的制备与低温烧结性能研究[D].广东: 华南理工大学, 2022.

[4]Saidina D S, et al. Recent development of graphene-based ink and other conductive material-based inks for flexible electronics[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48: 3428-3450.

[5]Deng DunYing, Chen ZhaoYong, Hu YongLe, et al. Simple and green fabrication process of nano silver conductive ink and the application in frequency selective surface[J]. Nanotechnology, 2020, 31(10).