

石墨烯/纳米银导电油墨导电性能研究

朱华杨, 曹从军

(西安理工大学 陕西省印刷包装工程技术研究中心, 西安 710048)

摘要: **目的** 制备出具有优异导电性能的石墨烯/纳米银复合材料, 并作为导电填料, 以提高导电油墨的导电性能。**方法** 采用 Hummers 法制备氧化石墨烯, 以葡萄糖作为还原剂, 采用同步还原法制备石墨烯/纳米银, 将石墨烯/纳米银复合物和纳米银按不同比例混合作为导电填料来制备导电油墨。通过透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱等分析测试方法表征了石墨烯/纳米银复合材料的微观结构和形貌, 并通过四探针法对油墨的导电性进行检测。**结果** 纳米银颗粒均匀地负载在石墨烯片层上, 纳米银粒径约为 35 nm; 掺杂石墨烯/纳米银复合物质量分数为 12% 时, 导电油墨的电阻率可达到 $1.08 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$, 导电性能提高约 64%。**结论** 制备的复合材料石墨烯呈片状, 结构完好, 添加到导电油墨中能明显提高导电性能。

关键词: 氧化石墨烯; 石墨烯/纳米银; 同步还原; 导电油墨; 导电性能

中图分类号: TS802.3; TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)13-0042-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.008

Conductivity of Graphene/Nano Ag Conductive Ink

ZHU Hua-yang, CAO Cong-jun

(Xi'an University of Technology, Printing & Packaging Engineering Technology Research Centre of Shanxi Province, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare graphene/Nano Ag composite with excellent conductivity and improve the conductivity of conductive ink as conductive filler. The method of Hummers was applied to prepare graphene oxide. With glucose as a reducing agent, the graphene /Nano Ag was prepared by synchronous reduction method. The graphene/Nano Ag composite and Nano Ag were mixed as conductive filler to prepare conductive ink in different proportions. By using TEM, XRD, FTIR spectrum and other testing technology, the micro-structure and morphology of the graphene/Nano Ag composite were characterized. The four probe method was used to detect the conductivity of the ink. The results showed that Nano silver particles uniformly dispersed on the graphene surface, and the size of Nano Ag particles was about 35 nm. When the mass fraction of graphene/Nano Ag composites was 12%, the resistivity of conductive ink could reach $1.08 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$, and the electrical conductivity could be increased by about 64%. The prepared composite graphene is flaky, and its structure is perfect. It can obviously improve the conductivity of conductive ink after added into the conductive ink.

KEY WORDS: graphene oxide; graphene/Nano Ag; simultaneous reduction; conductive ink; electrical conductivity

纳米技术和印刷技术的创新和发展, 并与现代电子技术的交叉渗透, 有力地促进了导电油墨的研究^[1], 被广泛应用电子工业生产, 医药, 生活产品等领域。现代电子产品需要具有薄、轻、灵活、便携、

低成本和周转速度快等特点, 未来印刷电子技术将在光伏、照明、显示、智能卡片与包装等生产领域产生重大影响, 提供更多高效和方便的生活方式。

由于良好的导电性和强的抗氧化特性, 纳米银导

收稿日期: 2018-01-17

作者简介: 朱华杨 (1970—), 男, 西安理工大学硕士生, 主攻印刷材料与适性。

通信作者: 曹从军 (1970—), 女, 博士, 西安理工大学教授, 主要研究方向为印刷技术创新应用、跨媒体色彩复制技术与质量评价。

电油墨是目前最受欢迎的导电油墨^[2-3]。可用于制造高精度的柔性导电电路基板,包括射频识别(RFID)、智能标签、有机发光二极管(OLED)显示器、柔性印刷电路^[4-8]和柔性能源设备^[9-10]。石墨烯具有电导率高(10^6 S/cm)^[11]、导热性能强(约 5300 W/(m·℃))^[12]、机械强度高、透光性好^[13-14]等综合性能。二者独特的性质使得石墨烯/纳米银复合材料引起了诸多研究者的兴趣。Dinah 等^[15]用 VC 还原硝酸银和氧化石墨烯,制备石墨烯/纳米银导电薄膜,测得导电薄膜的表面方阻(R_s)为 270 Ω 。Liu 等^[16]采用石墨烯和纳米银线复合,制备出一种界面电阻较小的柔性透明导电薄膜,导电性几乎和 ITO 不相上下,且透光率达到 81.5%。Xiao Peng 等^[17]制备出石墨烯/纳米银导电胶,导电填料质量分数在 70%时电阻率达到了 2.37×10^{-6} $\Omega \cdot m$,导热系数也有明显的提升,能应用于电子封装中。Kholmanov 等^[18]研究发现纳米银线与石墨烯组装在一起能显著降低石墨烯薄膜的电阻,并成功应用到集成电子器件中,具有广泛应用于光电子器件的潜力。

上述研究结果表明通过石墨烯和纳米银的复合不仅不会影响两者各自的独有特性还能提高导电性能和导热性。目前的导电油墨都需要较高的处理温度,难以适应柔性基材,因此研制低处理温度,高导电性的导电油墨具有重大意义。文中采用绿色液相还原法制备石墨烯/纳米银导电填料,并配制成导电油墨,研究其对导电油墨的导电性能的影响。

1 实验

1.1 试剂

试剂:天然石墨片(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司),浓硫酸(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司),双氧水(分析纯,天津富宇精细化工有限公司),浓硝酸(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司),浓盐酸(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司),硝酸银(分析纯,上海精细化工材料研究所),高锰酸钾(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),葡萄糖(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),氨水(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司),无水乙醇(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司),纳米银乙醇分散液(自制),水性聚氨酯/聚丙烯酸酯(实验室自制)

1.2 实验内容

1.2.1 氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法^[19]制备氧化石墨烯。主要方法如下所述。

在冰浴条件下,称取 3 g 天然石墨缓慢加入 100

mL 浓硫酸和 30 mL 浓硝酸的混合溶液中,待磁力搅拌 0.5 h 后,将 9 g 高锰酸钾分成 3 批缓慢加入上述混合溶液中;在冰水浴中继续搅拌 2 h 后将混合液置于 35 ℃温水中搅拌 1 h,再缓慢加入 100 mL 去离子水,并将反应体系温度快速升温至 90 ℃,继续搅拌 1 h;待溶液冷却至室温,加入 300 mL 去离子水和 20 mL 质量分数为 30%的 H_2O_2 ,直至无气泡冒出,得到亮黄色悬浮液。将制备的产物用浓度为 1 mol/L 的稀盐酸洗涤,再用大量的去离子水洗涤至上清液为中性,并用 $BaCl_2$ 检测上清液不产生白色沉淀时达到要求。下层粘稠液体即为氧化石墨。获得产物用超声波清洗器超声分散 4 h 得到稳定分散的氧化石墨烯悬浮液,并对产物在 1000 r/min 下离心 5 min,下层为未剥离的氧化石墨,取上层溶液冷藏备用。

1.2.2 石墨烯/纳米银导电填料的制备

取适量氧化石墨烯悬浮液用无水乙醇稀释配制成浓度为 1 mg/mL 的溶液 100 mL;称取 0.1 g 硝酸银加入到 10 mL 无水乙醇中使其完全溶解后,将氨水缓慢滴加到硝酸银醇溶液中,保证最后一滴氨水加入时沉淀刚好消失,调节 pH 值为 9。将新配的银氨溶液与氧化石墨烯混合,加入 0.1 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)并超声分散 30 min;转移到体系温度为 60 ℃水浴锅中磁力搅拌;将 0.3 mol/L 的葡萄糖乙醇溶液逐滴加入加到氧化石墨烯的混合溶液中,滴加过程中依然保持加热搅拌,加热搅拌 1 h 后终止反应。冷却至室温后,将所得产物在 8000 r/min 高速下离心 10 min,用盐酸对上清液进行检测未有白色沉淀生成,表明银离子全部被还原成纳米银。取下层分散液,用大量去离子水、乙醇反复洗涤 4—5 次,得到的石墨烯/纳米银复合材料重新分散在无水乙醇中冷藏备用。

1.2.3 导电油墨的制备

在导电油墨样品制备过程中,保证导电填料质量分数总和为 60%,其中石墨烯/纳米银复合材料的质量分数分别为 0%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15%。将纳米银和石墨烯/纳米银的乙醇分散液分散在去离子水、无水乙醇、丙三醇体积比为 1:3:2 的溶剂中,加入水性聚氨酯/聚丙烯酸酯到上述基体中。超声分散 30 min 后,转移至磁力搅拌器上室温下继续搅拌 30 min,制得导电油墨。制备的油墨可以通过调节树脂与溶剂的质量分数改变油墨粘度,能适应于丝网、喷墨等印刷方式。

将油墨用迈耶棒在铜版纸上印上若干条长条样品。移至温度为 100 ℃下的真空干燥箱中热处理 30 min。用四探针测量墨膜表面电阻。将测得的方块电阻代入式(1)可计算出导电油墨的电阻率 ρ 。

$$\rho = R d \quad (1)$$

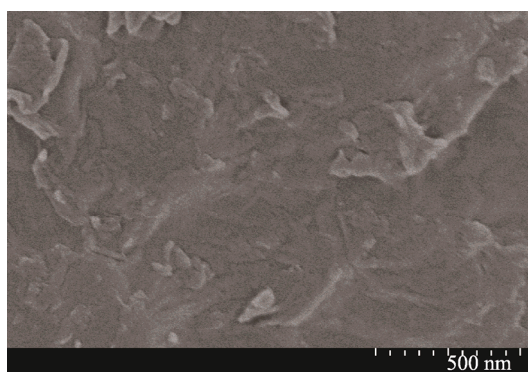
式中: R 为油墨方块电阻; d 为墨层厚度。

2 结果与讨论

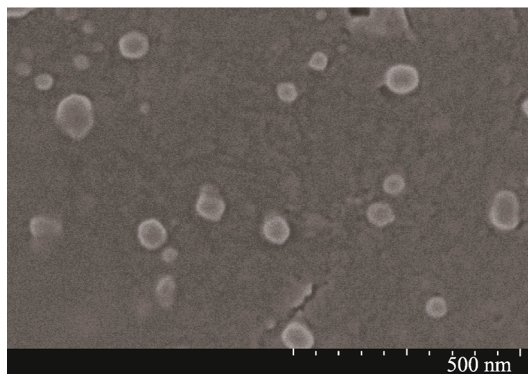
2.1 石墨烯/纳米银复合材料的微观形貌

为了观察复合材料表面附着的纳米银的微观形貌,采用扫描电镜和透射电镜对复合材料的形貌进行观察和分析。葡萄糖还原后的 SEM 图扫描结果见图 1。从图 1a 可以看到石墨烯表面粗糙,石墨烯片层中间有褶皱,边缘呈卷曲状态。从图 1b 可以看到负载纳米银石墨烯表面平整,没有褶皱,边缘也没有卷曲;石墨烯表面负载的纳米银颗粒呈均匀的球形,大小均一。说明通过化学还原制备的石墨烯/纳米银复合材料形貌良好,且石墨烯和纳米银的复合不仅可以提高氧化石墨烯的还原程度,还能修补石墨烯的缺陷。实现了纳米银颗粒与石墨烯的充分接触,粒子间距更接近,会形成更多的导电通路,有利于导电性的提高。

复合材料的透射电镜图见图 2。图 2 中可以看到纳米银粒子呈均匀的球形负载石墨烯片层表面,无纳米银粒子出现在石墨烯片层外。粒子的粒径分布均匀,平均粒径约为 35 nm,也没有团聚发生。两者的复合改变了石墨烯的表面能,说明在制备石墨烯/纳米银复合材料过程中,极大地改善了石墨烯片层间容易团聚的现象。配制的导电油墨见图 3,可以看出分散性好,无沉淀产生,也未发生分层现象。



a 石墨烯



b 石墨烯/纳米银

图 1 石墨烯和石墨烯/纳米银 SEM 图

Fig.1 SEM image of graphene and graphene/Nano Ag

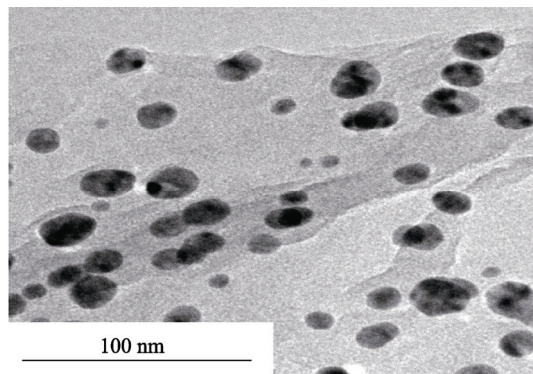


图 2 石墨烯/纳米银 TEM 图

Fig.2 TEM image of graphene/Nano Ag



图 3 石墨烯/纳米银导电油墨

Fig.3 Graphene/Nano Ag conductive ink

2.2 石墨烯/纳米银复合材料的微观结构

为了了解石墨烯/纳米银复合材料的微观结构,对制备的氧化石墨烯和复合材料进行了红外表征。在 50 °C 下烘干后的氧化石墨烯和石墨烯/纳米银复合材料的红外表征见图 4。如图 4 所示,氧化石墨烯在 3450 cm^{-1} 处出现一个很明显的宽峰,对应着醇羟基 ($\text{C}-\text{OH}$) 的伸缩峰,1750 cm^{-1} 处出现的小峰对应羧基 ($-\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动峰,从红外图上还可以看到氧化石墨烯在 1560 cm^{-1} 处出现芳香骨架碳碳双键 ($\text{C}=\text{C}$) 的振动峰,1413 cm^{-1} 出现的峰对应的是羧基 ($-\text{COOH}$) 的变形振动,1110 cm^{-1} 处出现环氧基 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的伸缩震动峰。这是因为在浓酸 (浓硫酸、浓硝酸) 和强氧化剂高锰酸钾的氧化作用下,破坏了氧化石墨烯表面的碳碳晶格,使制备出的氧化石墨烯的碳原子层表面和边界连接含氧官能团。从石墨烯/纳米银复合材料的红外曲线中可以看出,加入还原剂葡萄糖还原后,碳碳骨架峰依然明显,而在氧化石墨烯中出现的含氧基团的吸收峰基本消失或减弱,特别是 1750 cm^{-1} 处羧基峰的消失,在 3450 cm^{-1} 和 1413 cm^{-1} 处的振动峰出现了明显的减弱,这表明氧化石墨烯被很好地还原成了石墨烯,而纳米银颗粒的存在也在一定程度上对提高氧化石墨烯的还原程度起到了催化作用。

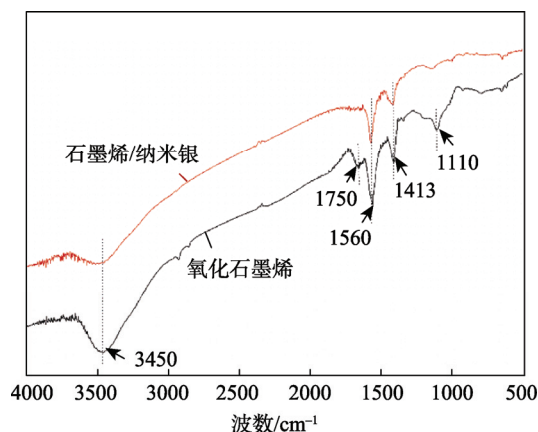


图 4 氧化石墨烯和石墨烯/纳米银 FTIR 图
Fig.4 FTIR of GO and graphene/Nano Ag

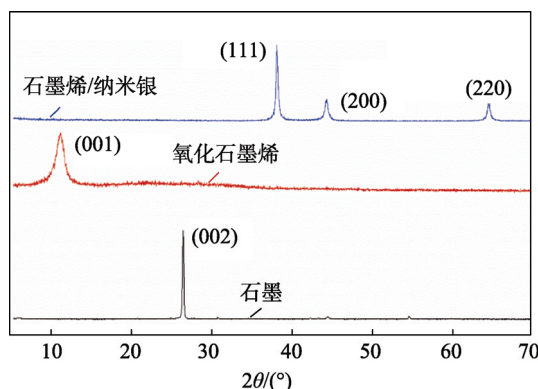


图 5 石墨、氧化石墨烯和石墨烯/纳米银 XRD 图
Fig.5 XRD spectra of graphite, GO and graphene/Nano Ag

石墨粉、氧化石墨烯和石墨烯/纳米银复合材料的 XRD 测试见图 5。由图 5 可以看到, 石墨 XRD 曲线在 2θ 为 26.58° 处出现一个强衍射峰, 对应石墨的 (002) 晶面, 在 2θ 为 11.58° 处出现氧化石墨烯的 (001) 晶面峰, 在 $2\theta=26.58^\circ$ 处石墨的衍射峰消失, 说明氧化石墨烯制备成功。石墨粉经过氧化、超声剥离变成了氧化石墨烯, 它的 (002) 晶面特征衍射峰消失, 这是因为在强氧化作用下大量的含氧基团的插层增大了石墨片层的间距。石墨烯/纳米银复合材料的 XRD 图谱显示在 2θ 为 38.12° , 44.33° 和 64.45° 处出现了尖锐的衍射峰, 与银的 XRD 图谱 (PDF#87-0597) 相吻合, 分别对应面心立方晶系纳米银的 (111), (200) 和 (220) 晶面, 不存在其他杂相衍射峰且生成的银晶格结构良好。在石墨烯/纳米银 XRD 图谱中, 氧化石墨烯和石墨的衍射峰消失, 表明氧化石墨烯被成功还原。因为氧化石墨烯其片层表面上有大量的羟基和羧基等含氧官能团带有大量的负电荷, 对带正电荷的 Ag^+ 有吸附作用, 在加入还原剂之后, 氧化石墨烯被还原成石墨烯, 同时银粒子被还原成银负载在石墨烯片层上。表征结果表明成功制备出复合导电填料, 且纳米银完美地负载在石墨烯上。

2.3 石墨烯/纳米银导电油墨导电性能分析

石墨烯/纳米银在不同掺杂量下对导电油墨电阻率的影响结果见图 6。由图 6 可知, 不添加复合材料时, 纯纳米银导电油墨的电阻率为 $3.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$, 随着石墨烯/纳米银复合材料添加量的增加, 导电油墨的电阻率明显下降, 在石墨烯/纳米银颗粒复合材料质量分数达到 12% 时, 导电油墨的电阻率达到 $1.08 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 。随着复合物含量的持续增加, 导电油墨的电阻率变化不明显, 并有小幅度的增加。这可能是因为导电油墨烧结后, 大部分纳米银颗粒间相互接触形成了导电通路, 从而具有导电性, 但是纳米银颗粒是球形的硬质金属, 相互间的接触是点接触, 导致形成的导电通路存在间隙, 添加复合材料后, 石墨烯片因其较大的表面积增大了纳米银颗粒间接触面积, 弥补了部分纳米银颗粒间的间隙, 在基体树脂中形成了更多的导电通路, 使得导电油墨印刷图层更加致密化, 电阻率下降, 导电性能提高。当掺杂复合物质量分数超过 12% 时, 导电率出现轻微增大, 这可能是由于导电油墨内部复合物的增加, 石墨烯片层间发生团聚, 纳米银含量也相对减少, 从而使得导电油墨电阻率增加。

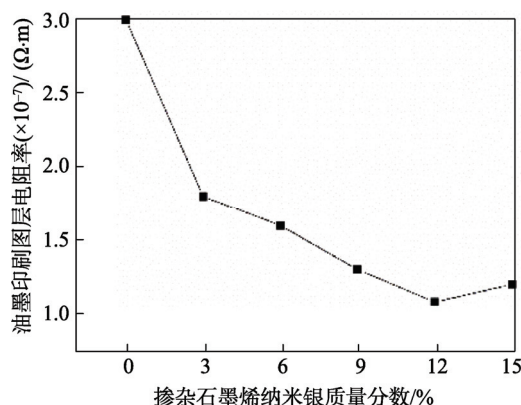


图 6 石墨烯/纳米银的含量对导电油墨电阻率的影响
Fig.6 Influence of content of graphene/Nano Ag on the electrical resistivity of conductive ink

3 结语

研究采用同步还原法在醇溶液条件下合成了石墨烯/纳米银复合材料, 采用绿色液相还原法。测试表明, 成功制备了石墨烯/纳米银复合材料, 石墨烯呈片状, 片层较薄; 纳米银粒子呈均匀的球形负载在石墨烯片层表面, 分散性好, 粒径约为 35 nm。较好地改善了石墨烯在制备过程中石墨烯片层间容易团聚的问题。

选用绿色环保实验原料, 减少了有毒试剂的使用, 且葡萄糖作为还原剂反应体系温和, 能有效控制反应速度, 有利于氧化石墨烯的还原和球状纳米银的

生成; 制备工艺简单, 能满足工业生产。

石墨烯片层在纳米银颗粒间起到补充和桥接作用, 使石墨烯与纳米银之间有很好的接触, 弥补了导电通路的漏洞。电阻率显著降低, 在低温烧结后具有高导电性。能适配于塑料、PET 等柔性基材。

参考文献:

- [1] 唐宝玲. UV 型纳米银导电油墨的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
TANG Bao-ling. Preparation and Properties of UV Nano Silver Conductive Ink[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [2] YANG W, WANG C. Graphene and the Related Conductive Inks for Flexible Electronics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(30): 7193—7207.
- [3] NE T T, NEGI M, SIGNUM K. Electrical Functionality of Inkjet-printed Silver Nanoparticle Conductive Tracks on Nanostructured Paper Compared With those on Plastic Substrates[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(34): 5235—5243.
- [4] LI W, WU T, JIAO R, et al. Effects of Silver Nanoparticles on the Firing Behavior of Silver Paste on Crystalline Silicon Solar Cells[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2015, 466: 132—137.
- [5] SIEGEL A C, PHILLIPS S T, DICKEY M D, et al. Foldable Printed Circuit Boards on Paper Substrates[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(1): 28—35.
- [6] CHEN Y, AU J, KAILAS P, et al. Flexible Active-matrix Electronic Ink Display, Nature, 2003, 423: 136—137.
- [7] XU W, ZHAO J, et al. Sorting of Large-diameter Semiconducting Carbon Nanotube and Printed Flexible Driving Circuit for Organic Light Emitting Diode (OLED)[J]. Nanoscale, 2014, 6(3): 1589—1595.
- [8] AHN B Y, DUOS E B, MOALA M J, et al. Omnidirectional Printing of Flexible, Stretchable, and Spanning Silver Microelectrodes[J]. Science, 2009, 323(5921): 1590—1593.
- [9] CHI K, ZHANG Z, XI J, et al. Freestanding Graphene Paper Supported Three-dimensional Porous Graphene-polyaniline Nanocomposite Synthesized by Inkjet Printing and in Flexible All-solid-state Supercapacitor[J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2014, 6(18): 16312—16319.
- [10] XIAO F, YANG S, ZHANG Z, et al. Scalable Synthesis of Freestanding Sandwich-structured Graphene/Polyaniline/Graphene Nanocomposite Paper for Flexible All-solid-state Supercapacitor[J]. Sci Rep, 2015, 5: 9359.
- [11] 顾善群. 石墨烯/纳米银复合材料的制备、结构及导电性[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
GU Shan-qun. Preparation, Structure and Conductivity of Graphene/Nano Silver Composite[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2015.
- [12] NATHAN O W, ZHOU H L, LIAO L, et al. Graphene: an Emerging Electronic Material[J]. Advanced Materials, 2012, 24(43): 5782—5825.
- [13] NAIR R, BLAKE P, GREGORIAN A N, et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene[J]. Science, 2008, 320(5881): 1308—1308.
- [14] KUZMENKOITE A B, VAN HEUMEN E, CARBONE F, et al. Universal Optical Conductance of Graphite[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(11): 117401.
- [15] DINH D A, HUI K S, HUI K N, et al. Green Synthesis of High Conductivity Silver Nanoparticle-reduced Graphene Oxide Composite Films[J]. Applied Surface Science, 2014, 298(14): 62—67.
- [16] LIU Y, CHANG Q, HUANG L. Transparent Flexible Conducting Graphene Hybrid Films with a Subpercolating Network of Silver Nanowires[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(14): 2970—2974.
- [17] XIAO P, FATANG T, WEI W. Conductivity Improvement of Silver Flakes Filled Electrical Conductive Adhesives via Introducing Silver-graphene Nanocomposites[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2014, 25(3): 1149—1155.
- [18] KHOLMANOV I N, MAGNUSON C W, ALIEV A, et al. Improved Electrical Conductivity of Graphene Films Integrated with Metal Nanowires[J]. Nano Letters, 2012, 12(11): 5679—5683.
- [19] WILLIAM S, HUMMERS J R. Richard Preparation of Graphitic Oxide[J]. Chemical Society, 1958, 80(6): 1339—1339.