

纳米银导电油墨及其在柔性印刷电子中的应用

王丹丹^{1*}, 沈庆绪²

(1.天津职业大学, 天津 300410; 2.天津电子信息职业技术学院, 天津 300350)

摘要: **目的** 探究纳米银导电油墨及其在柔性印刷电子中的应用。**方法** 通过总结国内外文献, 从纳米银颗粒及其导电油墨的制备、印刷工艺、烧结工艺以及在柔性印刷电子技术中的应用几方面总结近年来的研究进展。**结果** 在油墨制备及使用中, 简化制备工艺、降低生产成本、实现绿色环保、低温烧结, 同时提高油墨的基材适应性是未来纳米银导电油墨的改进重点。直写技术具有精度高、速度快等优势, 正逐渐替代丝网印刷技术成为主流。烧结工艺的研究重点在于实现低温烧结, 其中化学烧结工艺简单, 但提高导电性是研究重点。其他烧结方式则设备昂贵, 环境要求高。**结论** 作为功能性电子材料, 纳米银导电油墨因出色的电性能和印刷适性, 正在被广泛应用于柔性印刷电子中。近年来通过对纳米银及其导电油墨的深入研究及技术改进, 在纳米银颗粒的制备、低温烧结技术、节能环保加工工艺等方面获得了一定的进展。与此同时, 将其作为功能材料应用于制备柔性传感器中, RFID 标签天线、柔性电极、超级电容器、太阳能电池等正受到广泛研究与应用。

关键词: 纳米银; 导电油墨; 柔性印刷电子

中图分类号: TS802.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)05-0018-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.05.003

Research Progress of Nano-silver Conductive Ink and Its Application in Flexible Printing Electronics

WANG Dandan^{1*}, SHEN Qingxu²

(1. Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China;

2. Tianjin Electronic Information College, Tianjin 300350, China)

ABSTRACT: The work aims to study the nano-silver conductive ink and its application in flexible printing electronics. The research progress in recent years was expounded by summarizing the Chinese and foreign literature from the preparation of silver nanoparticles and conductive inks, the printing and sintering process, and the applications in flexible printing electronics technology. In the preparation and use of ink, simplifying the preparation process, reducing the production cost, achieving environmental friendly and low temperature sintering, and improving the substrate adaptability of ink are the focuses of future improvement of nano-silver conductive ink. Direct writing technology has the advantages of high precision and fast speed, and is gradually replacing screen printing technology to become the mainstream. The research focus of sintering process is to achieve low temperature sintering, in which chemical sintering process is simple, but improving the conductivity is the research difficulty, while other sintering methods have the disadvantages of expensive equipment and high environmental requirements. As a functional electronic material, nano-silver conductive ink is widely used in flexible printing electronics because of its excellent electrical properties and printability. In recent years, through the in-depth research and technical improvement of nano-silver and its conductive ink, certain progress

收稿日期: 2023-08-18

基金项目: 天津市科委科技特派员项目 (22YDTPJC00800); 天津职业大学科研基金项目 (20201102)

*通信作者

has been made in the preparation of nano-silver particles, low temperature sintering technology and energy saving. At the same time, it is used as a functional material to print flexible sensors, RFID tag antennas, flexible electrodes, supercapacitors and solar cells, which is being widely studied and applied.

KEY WORDS: nano-silver; conductive ink; flexible printing electronics

随着智能电子器件的萌生与发展, 柔性印刷电子技术近年来备受关注, 作为制造柔性电子设备的关键核心, 其在柔性显示器、柔性电路板等柔性电子器件的制造中发挥着重要作用^[1]。在柔性印刷电子技术领域, 导电油墨的开发与应用十分关键, 也是制约印刷电子技术发展的关键性材料^[2]。纳米银导电油墨相较于其他系列的颗粒型导电油墨, 具有出色的电性能和应用性能, 近年来在国内外研究中取得突破性进展^[3]。以德国拜耳、以色列的 NNDM 及美国的亚德诺半导体为代表的国外企业已经实现了导电油墨的商品化^[4-5]。我国与之相关的研究也越来越多, 华南理工大学^[4]、西安理工大学^[5]、北京印刷学院印刷电子工程技术研究中心^[6-7]等相关院校及研发机构相继成立了印刷电子研发中心。总体来说, 我国目前对导电油墨的基础研究与国际并行, 但在柔性印刷电子的应用技术上仍有较大发展空间^[2]。

本文从纳米银颗粒的制备、印刷工艺、烧结工艺及在柔性印刷电子技术中的应用几个方面进行综述, 并对未来发展趋势做出展望。

1 纳米银颗粒的制备

纳米银导电油墨由纳米银, 溶剂、连结料及其他助剂组成。经过后处理后, 体系中的溶剂挥发, 银颗粒间距缩小并连通成“导线”, 进而实现导电功能^[8-9]。在纳米银导电油墨的制备中, 关键在于纳米银颗粒的制备^[3, 8]。传统的纳米银颗粒的制备方法主要有物理法和化学法。近年来, 受到资源、环境等方面的制约, 生物还原法制备纳米银颗粒在节能环保上的优势凸显^[10]。

1.1 物理法制备纳米银颗粒

物理法制备纳米银颗粒比较常见的工艺主要有: 机械研磨法、气相沉积法以及激光烧灼法, 其原理是在外力的作用下, 使大块的金属银材料变为纳米级的银粉^[11-15]。

机械研磨法^[16]是使用高速研磨设备, 在研磨珠的

作用下, 通过设备的高速震动, 使单质银与研磨珠充分接触, 单质银在剪切力的作用下从大颗粒变为纳米级的小颗粒。该方法制备纳米银工艺简单, 产量高, 但制备的纳米银颗粒大小不易控制, 同时在研磨过程中易产生杂质, 从而影响纳米银的纯度。为此, 研究人员对该方法进行了改进, 通过化学还原法与机械球磨法相结合制备纳米银。李军等^[17]通过化学还原法制备类球形银前驱体, 用去离子水和无水乙醇作为介质对银粉前驱体进行湿法研磨, 制得了具有较好分散性的片状纳米银颗粒, 平均粒径为 (14~24) μm , 该方法产物纯度高、制备工艺简单。

气相沉积法^[12]是在惰性气体环境下, 通过等离子或激光等方式对金属材料进行加热并使银气化, 而后与惰性气体碰撞冷凝, 形成纳米银颗粒。魏智强等^[18]采用阳极弧放电等离子体制备银纳米粉末, 其粒径为 10~50 nm, 平均粒径为 24 nm, 具有较好的分散性, 该方法制备的纳米银纯度高, 粒径小, 但工艺相对复杂, 产量低。

激光烧蚀法^[11, 14]利用激光照射、烧蚀置于一定环境下的纯银材料表面, 在溶液中形成纳米银粒子。Tsuji 等^[14]在 2003 年发现了可以通过激光辐射的作用制备纳米粒子。邓泽超等^[19]采用 XeCl 准分子脉冲激光烧蚀银靶, 并在 Si(111)衬底上沉积了系列纳米银晶薄膜。Qayyum 等^[11]利用纳秒脉冲 Nd: YAG 激光束烧蚀放置于纯水水中的银靶, 合成了粒径为 20~100 nm, 平均粒径为 50 nm 的纳米银颗粒。该方法不使用有毒的化学物质, 产物纯度高, 与传统化学法相比, 是一种简单、经济的绿色制备方法。近年来该方法成为了研究热点, 但提高产量, 有效控制纳米银的形状和粒径分布则是该技术未来努力的方向^[15]。

综上所述, 通过对物理法制备纳米银技术的不断探索, 已经能够制备性能较好的纳米银粒子, 但从制备设备及工艺条件上, 仍具有较高的要求。如何通过技术改进, 降低对设备及能耗等方面的要求是未来研究的重点, 不同物理法制备纳米银的特点如表 1 所示。

表 1 物理法制备纳米银颗粒
Tab.1 Preparation of silver nanoparticles by physical method

制备方法	原理	特点
机械研磨法	在研磨珠的作用下, 使大颗粒原料变为纳米材料	粒径分布不均匀; 生产设备要求高, 加工成本高
气相沉积法 (蒸发冷凝法)	在惰性气体环境下, 通过等离子或激光等方式对金属材料进行加热并使银气化, 而后与惰性气体碰撞冷凝, 形成纳米银颗粒	产物纯度高, 产量低, 制备工艺复杂
激光烧灼法	利用激光照射、烧灼置于化学溶剂中的银箔表面, 在溶液中形成纳米银粒子	产物纯度高, 制备效率高, 但生产设备要求高

1.2 化学法制备纳米银颗粒

化学法是目前应用较多的制备纳米银颗粒的方法,主要原理是通过原材料中的银离子发生还原反应进而生成银颗粒^[16],包括液相还原法^[7, 20-22]、电化学还原法^[23-24]、微乳法^[25-26]等。

液相还原法是制备纳米银常用的方法之一,通过还原剂将前驱体中的银离子还原成银原子,银原子在液相介质中成核形成银颗粒^[21]。其中,银前驱体通常选用硝酸银,常见的还原剂主要有抗坏血酸、水合肼、葡萄糖、柠檬酸、水合肼^[20, 27]等,常见的分散保护剂主要有多元醇,阿拉伯胶、明胶、PVA、PVP、月桂酸、明矾等。王振国等^[7]以 AgNO_3 为前驱体,水合肼为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂,采用液相还原的方法制备银纳米颗粒导电油墨,制备的纳米银粒子的粒径为 $(81 \pm 35) \text{ nm}$;李照枝等^[28]以硝酸银为前驱体,抗坏血酸为还原剂,选用阿拉伯胶粉和明胶为表面活性剂制备了纳米银,通过控制原材料添加顺序、反应时间、酸碱度等条件,制备的纳米银颗粒粒径为 $0.71 \sim 1.72 \mu\text{m}$,平均粒径为 $1.05 \mu\text{m}$,具有较好的分散性。卢涛等^[22]以硝酸银为前驱体,抗坏血酸为还原剂,苯并三氮唑为分散剂制备了平均粒径为 $1.29 \mu\text{m}$ 的纳米银粉。该工艺简单,反应速度快,产物分散性好,粒径易控制,但由于银颗粒表面能瞬间增大易聚集,因此需要添加保护剂防聚集。

电化学还原法^[23-24]是利用化学电池的原理,在溶液中通过外加电场,使银离子做定向运动,获取的电子被还原成银原子,进而成核长大形成银粉。Maksimović 等^[24]将硝酸银置于 NaNO_3 溶液中,利用电化学还原法,通过改变外加电场制备了树枝状、球形的纳米银。Sadovnikov 等^[29]通过硫代脲碱性溶液化学还原硝酸银水溶液,合成了具有 $24 \sim 56$ 条长度为 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 的星状海胆状银颗粒。用该方法可制备不同形貌的银颗粒,因此可充分利用产物不同的性能,将其应用于电子、医疗等各个领域。

微乳法是近年来制备纳米银应用较多的方法之一,需要借助表面活性剂,将2个互不相容的溶液包裹,形成多个微反应器(微泡),纳米银在微泡中成核、生长^[25-26, 30]。Solanki 等^[26]将纳米银溶于微乳液中, NaBH_4 (还原剂)溶于另一个微乳液中,选用琥珀酸二辛酯磺酸钠为表面活性剂,制备了高度分散的纳米银粉,其平均粒径为 5.5 nm 、比表面积为 $1.46 \times 10^{10} \text{ mm}^2/\text{g}$ 。该工艺设备简单,易掌控,通过改变材料的比例等反应条件,能有效控制银粉的粒径^[30]。

1.3 生物法制备纳米银颗粒

生物法^[10, 31-32]是基于目前社会面临严峻的环境问题基础上逐渐发展起来的,该方法选用天然的动植物及微生物提取物作为还原剂,在生物体的胞内或胞外还原银离子制备纳米银,制备过程安全、无毒,符

合绿色环保的发展理念。

Mandal 等^[10]使用穿心莲提取物合成了纳米银颗粒,其粒径分布在 $10 \sim 20 \text{ nm}$,具有较好的分散性,同时证明了其具有较高的抗菌性;Alzahrani 等^[32]使用洋葱提取物制备了具有高密度、分散均匀的球形银纳米颗粒,并成功将其应用于生物传感器中。佟彤^[33]利用柠檬草在常温条件下制备了纳米银粒子,并使用响应面设计对制备条件进行优化,制备过程不添加化学试剂,得到平均粒径为 64.5 nm 的纳米银。通过制备工艺的调整,应用生物还原法可制备不同形貌的纳米银颗粒,使之有效应用于抗菌及生物医学领域。如何实现产业化并将其应用于抗菌包装也是未来主要研究方向。

2 印刷工艺

根据印刷方式不同,可将印刷方式分为接触式印刷和非接触式印刷。不同印刷工艺对油墨的黏度、分散性、表面张力等性能要求不同。目前在印刷电子领域应用较多印刷技术是丝网印刷和直写技术。

2.1 丝网印刷

丝网印刷工艺具有工艺简单、生产效率高、基材适用范围广,且对油墨性能要求不高等特点,在油墨制备时,除了保证油墨良好的导电性以外,还要充分考虑油墨的黏度及与基材的附着力。

王小菊等^[34]提出了一种简单的制备纳米银导电油墨的方法,将纳米银乙醇溶液与质量分数为4%的羟丙基纤维素按体积比1:1混合,通过超声震荡制备纳米银导电油墨,并且油墨表现出较好的触变性和剪切效应,通过丝网印刷的方式印制电极。在烧结温度为 200°C 时电阻率为 $7.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$,具有较好的导电性。Hong 等^[35]制备了UV固化的纳米银导电油墨,可适用于不同织物基材,有效解决了高温烧结与基材玻璃化温度的矛盾,并通过丝网印刷的方式制作纺织基电极,其电导率为 $2.47 \times 10^6 \text{ S/m}$,具有较好的导电性,同时具有优异的机械耐久性。徐杨^[36]则对纳米银导电相进行了改进,使用银包铜为导电填料,以环氧改性丙烯酸树脂为有机载体,以硅烷偶联剂KH-550,光引发剂184和BP、消泡剂、流平剂等为助剂制备导电油墨。通过丝网印刷的方式涂布于基材上,墨层与基板结合力大于 20 N ,电阻率为 $1.542 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ 。尽管丝网印刷已有报道可以实现高速和大规模印刷,但产品的分辨率或导电性通常表现不足^[37],目前在高精度电子印刷中应用不多,在RFID标签天线、电极等印制中应用广泛。

2.2 直写技术

直写技术是通过将物质传递或微区反应的方式在基材上构筑功能结构的技术,包括墨水直写^[5]、激

光直写^[38-39]、喷墨打印^[40-41]、电流体打印^[42-44]和气溶胶喷印^[15, 45-46]等。不同的技术在印刷电子领域有着不同的应用。

2.2.1 墨水直写技术

墨水直写技术 (Direct Ink Writing, DIW), 属于一种挤出式的增材制造工艺, 主要依靠压力控制系统或螺旋挤压使材料从喷头挤出, 对油墨的组成和性能要求较高^[5]。刘文^[5]用无水乙醇、丙酮和松油醇作为混合溶剂, 乙基纤维素为增稠剂, 邻苯二甲酸二丁酯为增塑剂, 制备了银的质量分数为 35% 的纳米银导电油墨, 并通过添加丙酮解决了油墨成膜过程中出现的“咖啡杯”效应。应用微笔直写技术在 PI 板上印制电路, 在 250 °C 烧结 30 min, 电阻率为 $4.7 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 条件下, 经过弯曲实验证明墨膜具有较好的柔韧性。尽管该研究提出了一种基于微笔直写的纳米银导电油墨的制备工艺, 但油墨的低温固化以及喷印工艺仍有待深入研究。

2.2.2 激光直写技术

激光直写技术 (Direct Laser Writing) 的工作原理是基于聚焦激光束通过透明的供体表面, 涂上一层薄薄的墨水。然后, 激光引起材料的局部蒸发, 产生内部气泡膨胀, 通过高速射流将液滴推向接收基板, 通过打印重叠的液滴进而形成导线^[38]。Aminuzzaman 等^[38]制备了纳米银导电墨, 并应用激光直写技术在透明的柔性双层聚倍半硅氧烷薄膜上制备导电图案, 具有较好的电性能。Tsakona 等^[39]采用激光打印的方式在 PEN 衬底上打印纳米银线, 工艺如图 1 所示, 通过调整油墨黏度以及供体和接收器的距离获得了性能较好的银线。该技术具有工艺精度高、设计性强等优点, 但成本高、效率低限制了该技术的应用。因此, 在后续的研究中, 提高激光的利用率, 降低生产成本则是主要的研发方向。

2.2.3 喷墨打印

与墨水直写类似, 喷墨打印 (Inkjet Printing) 也

是墨水从喷头喷出, 以墨滴形式落于基材表面, 但喷墨打印的墨水需要有较低的模量值, 对分散性的要求更高, 且墨水的颗粒度、浓度及摩尔质量对最终成型效果有较大影响^[40-41]。Kant 等^[40]将由聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 包覆的纳米银粒子 (AgNPs) 分散在乙醇溶剂中, 制得具有较好分散稳定性的水性纳米银导电油墨, 其表面张力为 21.1 mN/m, 黏度为 2.6 mPa·s, 采用喷墨印刷的方式在相纸上印制电极并表现较好的使用性能, 且工艺具有较好的稳定性和重现性。Wang 等^[41]制备了喷墨打印用纳米银导电油墨, 并对油墨的导电性和印刷适性进行了研究, 表明黏度为 2.8~9.1 mPa·s, 表面张力为 33.4 mN/m 的油墨适合喷墨印刷, 并且证明了打印精度与打印速度无关, 受喷嘴数量、液滴空间以及打印层数影响。喷墨打印用墨水由于一般都是较稀的分散液, 目前主要应用于二维或较薄的三维成型。

2.2.4 电流体打印技术

电流体打印 (EHD Printing) 的基本原理是通过外部高压电场的作用, 使油墨产生流动, 并将其输送到目标基材上的技术^[42-43], 其工作原理如图 2 所示^[44]。该技术将喷墨打印技术和电流体动力学结合, 具有分辨率高、材料适应范围广、衬底适用性强等优点, 近年来在医疗、电子等行业受到广泛关注^[45]。Cui 等^[44]将纳米银与 PEO 的水溶液混合制备了纳米银质量浓度为 15 mg/mL 的导电油墨, 并通过 EHD 技术在 PET 和 PDMS 上打印图案。通过控制打印参数, 印制的图案电导率达 $5.6 \times 10^6 \text{ S/m}$, 同时通过实验证明了打印参数、喷嘴形状及油墨黏度、纳米银浓度均对印刷线宽有较大影响。Ren 等^[46]通过在水性纳米银油墨中添加表面活性剂 Capstone FS30 提高油墨在基材上的润湿性, 并采用 EHD 技术将油墨于未经处理的 PDMS 表面打印图案制作贴片, 所制备的贴片在弯曲、拉伸及压缩等外力下表现出稳定的电子响应, 证明了 EHD 技

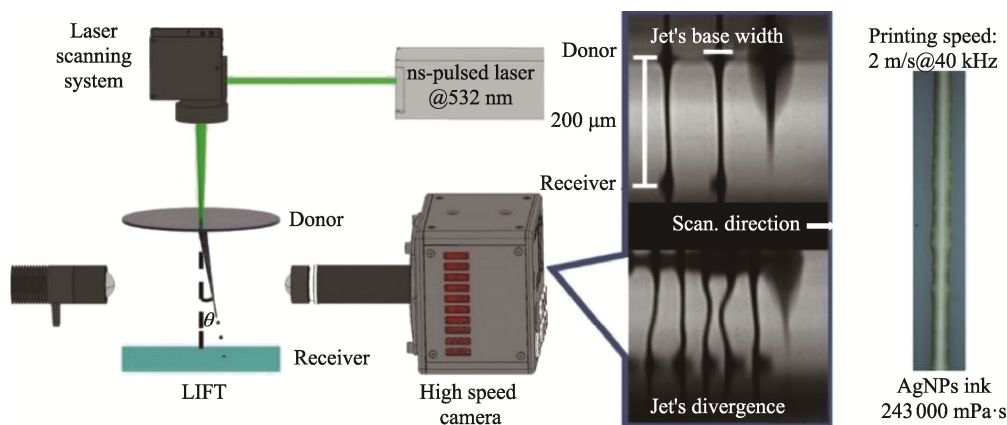


图 1 柔性基材上纳米银油墨的激光印刷工艺

Fig.1 Laser printing process of nano-silver ink on flexible substrate

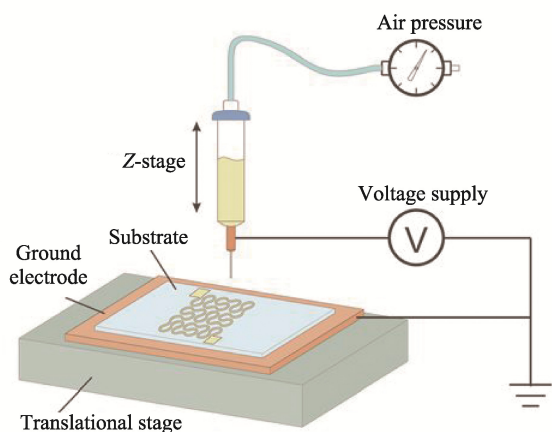


图2 EHD 打印系统
Fig.2 EHD printing system

术可用于在可拉伸基材上印制导电材料。该工艺受施加的压力、电压、打印头与承印物距离、打印速度及喷头尺寸等因素的影响^[42-43]。同时，对墨水而言，应充分考虑上述打印参数，合理调整墨水的黏度及表面能，使之在打印喷头形成“泰勒锥”，并在外加电场的作用下形成精细的射流，从而实现高分辨率打印^[43-45]。

2.2.5 气溶胶喷射印刷

气溶胶喷射印刷（Aerosol Jet Printing）^[15]是利用雾化的导电油墨与高流速载气混合形成气溶胶，并输送至喷头，再经过鞘气的聚焦，气溶胶变成束流形态在基底上沉积的技术，是目前研究较多的一种非接触式直接打印技术，该技术精度高，最小互连宽的可达 $8\ \mu\text{m}$ ^[9, 47-48]。Shankar 等^[9]使用十二烷基胺包覆的银粉，使用十二烷和十四烷作为溶剂，通过添加 2-丁氧基乙醇提高黏度，制备了室温下黏度为 $2\sim 2.5\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ，表面张力为 $25\sim 26\ \text{mN/m}$ 的导电油墨，采用气溶胶喷射印刷的方式在聚酰亚胺基材上印刷导电图案，导电性达到块状银导电性的 40%。Sreenilayam 等^[15]报道了一种利用 LASiS 法制备的纳米银导电油墨（图 3），通过调整烧蚀时间、脉冲频率和激光束扫描速度等参数，制备了纳米银质量浓度为 $1.08\ \text{mg/mL}$ 的胶体，通过气溶胶喷射技术成功将气溶胶喷射于玻璃、橡胶及塑料基材上，制备了均匀、光滑的纳米银基线。由于气溶胶喷射打印技术可用于不同基材，同时材料浪费少、精细度高、打印速度快，是目前比较有前景的非接触式直接打印技术，被广泛应用于可穿戴设备及智能包装领域^[9]。表 2 对几种不同直写技术进行了总结。

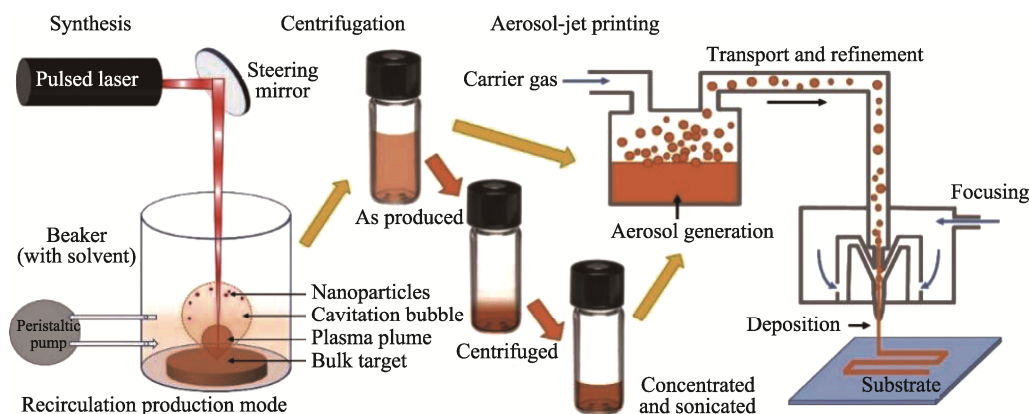


图3 纳米颗粒制备原理以及气溶胶喷射印刷的应用
Fig.3 Schematics of nanoparticles production and application of aerosol jet printing

表 2 适用于直写技术的纳米银导电油墨制备及应用

Tab.2 Preparation and application of nano-silver conductive ink of direct writing technology

直写方法	油墨主要性能要求	精度	特点	应用
墨水直写	黏度为 $10^3\sim 10^6\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ，有较好的流变性，保证墨水从喷头顺利挤出	$100\ \mu\text{m}$	速度较快、基材适用范围广、生产成本低、产品需烧结等后处理	RFID 天线、柔性电路、微电极、传感器等
激光直写	黏度取决于涂布方式，有较好的流变性，同时对基材有较高的附着力	$100\ \text{nm}$	精度高，可用于微米及亚微米元器件制备，但成本高	微电极、场效晶体管、发光二极管、微电子机械系统等
喷墨打印	黏度 $\leq 20\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ，分散稳定性要求高。为保证成型材料的性能，需合理控制墨水浓度和摩尔质量	$20\ \mu\text{m}$	喷头要求高、速度相对较快、产生的废弃物少，设备简单、成本低	薄膜晶体管、传感器、发光二极管等
电流体打印	黏度为 $1\sim 10\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ，有较好的稳定性	$100\ \text{nm}$	精度高、材料适应范围广、环境要求低	薄膜晶体管、传感器、高频电子器件等
气溶胶喷印	黏度 $1\sim 1\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ，有较好的分散稳定性，雾化液滴均匀，墨滴对基材附着力大	$10\ \mu\text{m}$	精度高，可用于微米级图案印制，实现精准层沉积，适用基材范围广，材料浪费少	共面波导、天线、电极、显示器栅极、太阳能电池等

3 烧结工艺

在导电油墨的应用中, 烧结工艺十分重要。高温烧结是最初较为常用的一种烧结方式, 通常需要在 200 °C 以上的温度下烧结 30 min 以上, 才能使纳米银表现良好的导电性。尽管通过热烧结的方式能够使导电墨层保持较平整的结构, 但其较高的烧结温度限制了油墨在 PET 等柔性聚合物基材上的使用^[49-50]。因此, 低温烧结成为热烧结工艺中的主要研究方向。随之发展而来的有光子烧结^[51-52]、等离子烧结^[50, 53]、微波烧结^[54]、化学烧结^[55-56]等。

光子烧结^[51-52]作为一种无需对衬底进行高温加热的新工艺, 具有烧结温度低、时间短的特点, 近年来受到广泛关注。其基本原理是利用金属纳米离子具有较强吸收的特性, 在光的作用下对其进行选择性加热, 以增加光能量传递, 而基底材料温度则保持不变, 进而实现墨层的固化, 常见的光源有激光、紫外光和红外光等。Gu 等^[51]采用近红外 (NIR) 技术, 利用峰值波长为 1 100 nm 的近红外光烧结纳米银油墨, 8 s 后电阻率仅为块状银的 1.7 倍。通过与热烧结对比, 表明较长的干燥时间更利于减少薄膜的空隙, 提高导电性。Kim 等^[52]使用 UV 光对喷印于 PET 基材上的纳米银油墨进行烧结, 在波长为 365 nm, 光强为 300 mW/cm² 的条件下, 墨膜表现出较好的导电性, 电阻率为 $5.44 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

等离子烧结^[50, 53]也是一种研究纳米银导电油墨较多的烧结方法, 其基本原理是将印刷图案置于低压氩等离子体中, 等离子体直接与涂层接触进行烧结, 该方法具有温度低、烧结时间短的优点。Turan 等^[53]通过氩等离子体烧结通过气溶胶喷射方式印于柔性基材上的墨层, 结果表明当表面温度低于 50 °C 时, 导电薄膜的电导率为 $1.4 \times 10^6 \text{ S/m}$ 。Yang 等^[50]研究了等离子体功率、烧结时间等条件对纳米银导电材料的影响, 并在 500 W 下烧结 30 min 得到电阻率为 $29.05 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 的导电层。

微波烧结^[54]是利用材料在微波电磁场中的介质损耗, 将其加热至烧结温度, 以实现致密化的烧结技术, 具有高效、快速的特点。Kim 等^[54]研究了微波烧结对银导电电路的影响, 同时与传统的高温烧结进行了对比。结果表明, 微波烧结 4 min, 电路的电阻率为 $5.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, 仅为块状银的 3.2 倍。相比高温烧结, 微波烧结的导电墨层几乎完全烧结且表面无空隙, 进一步证明了该工艺比高温烧结更具优势。

化学烧结^[55-56]是通过在体系中加入特殊的化学物质, 通过体系的化学反应实现烧结的方法, 具有简便、快捷等优点。Wakuda 等^[55]以甲苯为溶剂, 十二烷基胺作为分散剂, 制备了银浆, 甲苯在室温下挥发, 30 min 后发生烧结使银颗粒发生聚并, 该方法简单,

但用到的有机溶剂存在环境问题。Long 等^[56]首先将聚多巴胺沉积于基材上, 并以儿茶酚为还原剂, 将基材置于银溶液中, 然后使用电解质溶液 (如 NaCl) 处理, 银离子在室温下 10 s 内即发生聚结, 且电阻低至 1 Ω 。

4 在柔性印刷电子中的应用

作为功能性电子材料, 纳米银导电油墨因出色的电性能和印刷适性, 正在被广泛应用于柔性印刷电子中。随着近年来对纳米银及其导电油墨的深入研究及技术改进, 其在低成本、可大面积批量生产、工艺灵活、节能环保等方面的优势更加明显, 逐渐在柔性传感器^[57-58]、薄膜晶体管、RFID 标签天线、超级电容器、太阳能电池等领域受到广泛研究与应用。

4.1 柔性传感器

柔性传感器具有可拉伸, 弯曲、灵活性好及生物相容性好等特点, 近年来正在逐渐取代刚性传感器, 在生物医疗、人工智能、纺织印染、环境检测等领域发挥重要作用。

Liew 等^[58]通过喷墨打印的方式将纳米银导电油墨打印于 PET 底材上制备了温度传感器, 将其用于环境温度的检测, 并证明了其具有较好的柔韧性。陈哲曦等^[59]在纳米银导电油墨中添加碳纳米管浆料, 并在后处理时引入了超声波的作用, 制备了纳米银-碳纳米管复合柔性传感器, 在手势识别的测试中表现出良好的准确性和耐久性。Ke 等^[37]通过丝网印刷技术在 PET 上印制纳米银导电油墨, 制备用于智能包装防伪上的传感器, 研究了不同几何图案对传感器性能影响, 确定了线宽 2.0 mm 的直线传感器具有最佳的性能表现, 也进一步说明纳米银导电油墨可用于柔性传感器的制备。除了关注油墨的导电性及印刷适性以外, 图案的设计对器件的性能也具有较大影响。

4.2 柔性电路连接器件

在纳米银导电油墨的应用研究中, 将其用于柔性电路连接器件, 如标签天线及柔性电极等, 也受到广泛关注。

Hong 等^[60]在柔性衬底上应用纳米银导电油墨制备了金属网格透明导体, 具有高透光率 (> 85%) 和低方阻 (30 Ω/sq), 应用于触摸屏面板的制造, 表现出良好的黏附性和耐弯曲性。伍晓莉^[61]使用喷墨打印纳米银导电墨水制备了纳米导电银线导电薄膜, 通过调整墨水浓度、打印层数、后处理温度以及图案尺寸, 最终确定了制备导电薄膜的最佳工艺, 制备了 Ag NWs/Zn S:Cu & PDMS/Ag NWs 的电致发光器件, 可直接应用于家用交流电源上。Ahn 等^[62]使用银质量分数超过 70% 的导电油墨, 通过墨水直写的方法制备了

电极和电子连接线。Hong 等^[35]制备了 UV 纳米银导电油墨,并通过丝网印刷的方式制备了纤维基柔性电极,该电极具有良好的柔韧性和耐水洗性,将其应用于 Ag-Zn 电池的阴极中,表现出稳定的电性能。

4.3 柔性储能器件

随着智能电子技术的发展,便携式、柔性和可穿戴设备成为近年来新型电子产品的研究热点。在此背景下,柔性超级电容器、柔性太阳能电池等能源器件,因具有柔性可弯曲、寿命长、安全环保等特点,得到了极大的发展^[63-64]。

柔性太阳能电池的关键技术在于衬底的选择。徐川等^[65]使用纳米银导电油墨在玻璃基底上旋涂银线,并浇注丝素蛋白对银线进行包覆,制备了透光率良好的导电薄膜(图 4^[65]),并将其作为柔性导电基底制备了有机太阳能电池,其光电转化率达到 4.78%。Seo 等^[66]提出了一种高效的柔性太阳能电池的制备方法。将纳米银沉积于纳米网格上,通过控制银层厚度及覆盖于表面的纳米网格密度提升光电特性,所制备的电池光电转化率达到 10.6%。

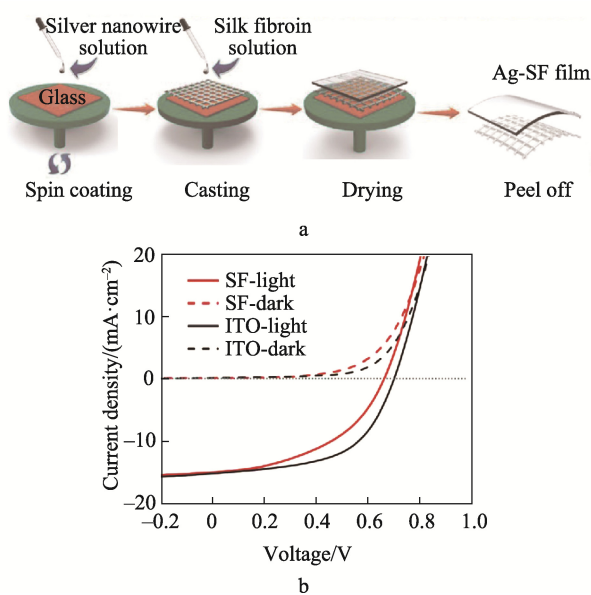


图 4 Ag-SF 柔性透明导电膜的制备流程 (a) 及其有机太阳能电池的 J-V 曲线 (b)
Fig.4 Fabrication process of Ag-SF flexible transparent conductive film (a) and J-V curves of organic solar cell (b)

5 结语

本文对纳米银导电油墨及其在柔性印刷电子技术中的应用进行了综述。纳米银导电油墨制备的关键在于纳米银颗粒的制备,随着油墨应用范围的逐渐扩大,传统的化学法制备纳米银技术在环保方面面临巨大挑战。应用物理法如何提高纳米银产率及纯度,降

低生产成本也是未来研究的重点。与此同时,生物法制备纳米银技术在节能环保上表现出巨大优势,未来的研究重点是如何实现其产业化。针对不同的用途需要选择合适的制备方法,而在油墨制备及使用中,如何简化制备工艺、降低生产成本、实现绿色环保,同时使油墨具有更好的基材适应性是未来纳米银导电油墨的改进重点。

不同的印刷工艺印制柔性电子材料也使得纳米银导电油墨的应用有了更多可能。传统的接触式印刷应用较多的是丝网印刷。该印刷方式技术成熟,工艺简单,对油墨性能要求相对不高,在天线、电路等的印制中应用较多,但也存在墨层厚、柔韧性差等问题。对于非接触式的直写技术,由于精度高、速度快等优势受到了广泛关注,其中气溶胶喷射印刷技术因不受喷头限制,材料浪费少等方面的优势最具发展前景。

针对不同的烧结工艺,低温烧结是研究的重点,其中化学烧结具有操作简单、成本低、反应快的特点,但相较而言,其产物导电性较差,同时部分烧结方式因有机溶剂的参与不符合环保要求;光子烧结、等离子烧结、微波烧结等工艺具有高效、快速的特点,但反应设备通常较昂贵,同时反应环境要求严格,这在一定程度上也限制了各自的发展。因此,如何提升化学烧结产物的导电性以及降低其他烧结方式的严苛条件是未来的研究方向。

随着柔性、可拉伸、低成本、大幅面电子产品的发展,纳米银导电油墨在功能性传感器、电极及储能器件等柔性电子材料的研究中正发挥着重要作用。通过对导电油墨的后处理、电子器件结构的优化、制备工艺的改进,纳米银导电油墨制备的柔性印刷电子材料正表现出越来越出色的性能。相信在不久的将来,随着科学技术的进步,应用纳米银导电油墨制备柔性印刷电子,并实现产业化将成为可能。

参考文献:

- [1] SHUKLA D, LIU Y, ZHU Y. Eco-Friendly Screen Printing of Silver Nanowires for Flexible and Stretchable Electronics[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(6): 2767-2778.
- [2] YANG Y, CUI Y, CHEN G, et al. Preparation and Study of Ink-Jet Printing of Ag Based Conductive Ink on Paper[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, 731: 524-527.
- [3] RAJAN K, ROPPOLO I, CHIAPPONE A, et al. Silver Nanoparticle Ink Technology: State of the Art[J]. *Nanotechnology, Science and Applications*, 2016, 9: 1-13.
- [4] 杨宇. 纸基纳米银喷墨导电油墨的制备及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
YANG Y. Preparation and Performance study of Paper-Based Nano Silver Ink-Jet Conductive Ink[D].

- Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [5] 刘文. 基于直写的低成本纳米银导电油墨的制备及性能优化[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
- LIU W. Preparation and Performance Optimization of Low-Cost Nano-Silver Conductive Ink Based on Direct Writing[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.
- [6] 李路海, 刘媛琪, 韩璐, 等. 纳米银印刷电路低温烧结研究进展[J]. 印刷与数字媒体技术研究, 2023(2): 10-21.
- LI L H, LIU Y Q, HAN L, et al. Research Progress on Low Temperature Sintering of Nano-Silver Printed Circuits[J]. Printing and Digital Media Technology Study, 2023(2): 10-21.
- [7] 王振国. 低温高导纳米银导电油墨及其在柔印 RFID 天线中的应用[D]. 北京: 北京印刷学院, 2018.
- WANG Z G. Silver Nanoparticles Based Ink with High Conductivity Low Sintering Temperature and Its Application in Flexographic Printed RFID Antenna[D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2018.
- [8] KO S H. Low Temperature Thermal Engineering of Nanoparticle Ink for Flexible Electronics Applications[J]. Semiconductor Science Technology, 2016, 31(7): 073003.
- [9] SHANKAR R, AMERT A, KELLAR J J, et al. Silver Nano-Ink for Aerosol-Jet (M3D) Printed Solar Electrodes[J]. Nanomaterials and Energy, 2013, 2(1): 20-24.
- [10] MANDAL D, KUMAR DASH S, DAS B, et al. Bio-Fabricated Silver Nanoparticles Preferentially Targets Gram Positive Depending on Cell Surface Charge[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy = Biomedecine & Pharmacotherapie, 2016, 83: 548-558.
- [11] QAYYUM H, AHMED W, HUSSAIN S, et al. Laser Synthesis of Surfactant-Free Silver Nanoparticles for Toxic Dyes Degradation and SERS Applications[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 129: 106313.
- [12] WANG Z. Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides-From Materials to Nanodevices[J]. Advanced Materials, 2003, 15(5): 432-436.
- [13] BOUTINGUIZA M, COMESA\NA R, LUSQUI\NOS F, et al. Production of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Open Air[J]. Applied Surface Science, 2015, 336: 108-111.
- [14] TSUJI T, KAKITA T, TSUJI M. Preparation of Nano-Size Particles of Silver with Femtosecond Laser Ablation in Water[J]. Applied Surface Science, 2003, 206(1): 314-320.
- [15] SREENILAYAM S P, MCCARTHY É, MCKEON L, et al. Additive-Free Silver Nanoparticle Ink Development Using Flow-Based Laser Ablation Synthesis in Solution and Aerosol Jet Printing[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 449: 137817.
- [16] 高雪. 纳米银的制备及其对羊毛织物的整理[D]. 天津: 天津工业大学, 2020.
- GAO X. Preparation of AgNPs and Its Finishing on Wool Fabrics[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2020.
- [17] 李军, 王勤, 徐茂. 化学还原-机械球磨法制备光亮片状银粉[J]. 云南冶金, 2022, 51(3): 139-143.
- LI J, WANG Q, XU M. Preparation on Bright Flake Silver Powder by Chemical Reduction-Mechanical Ball Grinding[J]. Yunnan Metallurgy, 2022, 51(3): 139-143.
- [18] 魏智强, 巩纪军, 乔宏霞, 等. 等离子体制备铁纳米粉末的性能表征[J]. 兰州交通大学学报, 2004, 23(4): 107-110.
- WEI Z Q, GONG J J, QIAO H X, et al. Characterization of Fe Nanopowders Prepared by Plasma[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2004, 23(4): 107-110.
- [19] 邓泽超, 刘建东, 王旭, 等. 真空环境中脉冲激光烧蚀制备纳米银晶薄膜的生长特性[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0903003.
- DENG Z C, LIU J D, WANG X, et al. Growth Characteristics of Ag Nanocrystalline Thin Films Prepared by Pulsed Laser Ablation in Vacuum[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0903003.
- [20] GHOSALE A, SHANKA R, GANESAN V, et al. Direct-Writing of Paper Based Conductive Track Using Silver Nano-Ink for Electroanalytical Application[J]. Electrochimica Acta, 2016, 209: 511-520.
- [21] 吴若梅, 常子贡, 周雨松, 等. 纳米银导电油墨的制备研究与包装应用概论[J]. 包装学报, 2019, 11(5): 60-67.
- WU R M, CHANG Z G, ZHOU Y S, et al. Preparation of Nanomaterial-Based Conductive Ink and Its Application in Packaging Field[J]. Packaging Journal, 2019, 11(5): 60-67.
- [22] 卢涛. 液相还原法制备高分散超细银粉工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2020.
- LU T. Study on the Preparation Processing of Highly Dispersed Ultrafine Silver Powder by Liquid-Phase Reduction Method[D]. Changsha: Hunan University, 2020.
- [23] CHULOVSKAYA S A, GARAS'KO E V, PARFENYUK V I. Electrochemical Preparation and Properties of Ultradisperse Silver Powder[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2009, 82(8): 1396-1400.
- [24] MAKSIMOVIĆ V M, PAVLOVIĆ M G, PAVLOVIĆ L J,

- et al. Morphology and Growth of Electrodeposited Silver Powder Particles[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(1/2): 22-26.
- [25] HUANG Q, SHEN W, XU Q, et al. Room-Temperature Sintering of Conductive Ag Films on Paper[J]. Materials Letters, 2014, 123: 124-127.
- [26] SOLANKI J N, MURTHY Z. Highly Monodisperse and Sub-Nano Silver Particles Synthesis Via Microemulsion Technique[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 359(1/2/3): 31-38.
- [27] RASTEGARZADEH S, HASHEMI F. A Surface Plasmon Resonance Sensing Method for Determining Captopril Based on in Situ Formation of Silver Nanoparticles Using Ascorbic Acid[J]. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 122: 536-541.
- [28] 李照枝. 高分散性微纳米银粉的可控制备工艺研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2021.
- LI Z Z. Research on Controllable Preparation Process of Highly Dispersive Micro/Nano Silver Powder[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2021.
- [29] SADOVNIKOV S I, GUSEV A I. Synthesis and Characterization of Novel Stellate Sea-Urchin-Like Silver Particles with Extremely Low Density and Superhydrophobicity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(38): 20289-20297.
- [30] KHODASHENAS B, GHORBANI H. Synthesis of Silver Nanoparticles with Different Shapes[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 7(8): 1823-1838.
- [31] WANI I. Review-Recent Advances in Biogenic Silver Nanoparticles & NanoComposite Based Plasmonic-Colorimetric and Electrochemical Sensors[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021, 10(4): 047003.
- [32] ALZAHIRANI E. Colorimetric Detection Based on Localized Surface Plasmon Resonance Optical Characteristics for Sensing of Mercury Using Green-Synthesized Silver Nanoparticles[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2020, 2020: 6026312.
- [33] 佟彤. 柠檬草提取物纳米银的绿色合成及其抗菌保鲜作用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- TONG T. Study on Green Synthesis of Nano-Silver Extracted from Lemongrass and Its Antibacterial and Fresh-Keeping Effects[D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- [34] 王小菊, 王琪, 于艺铭, 等. 纳米银导电油墨的制备及性能研究[J]. 贵金属, 2019, 40(2): 45-49.
- WANG X J, WANG Q, YU Y M, et al. Preparation and Printing Performance of Nano-Silver Conductive Ink[J]. Precious Metals, 2019, 40(2): 45-49.
- [35] HONG H, JIANG L, TU H, et al. Rational Design and Evaluation of UV Curable Nano-Silver Ink Applied in Highly Conductive Textile-Based Electrodes and Flexible Silver-Zinc Batteries[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 38(6): 294-307.
- [36] 徐杨. UV 光固化导电油墨的制备与性能研究[D]. 西安: 西安工程大学, 2021.
- XU Y. Preparation and Properties of UV Curable Conductive Ink[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.
- [37] KE S H, GUO P W, PANG C Y, et al. Screen-Printed Flexible Strain Sensors with Ag Nanowires for Intelligent and Tamper-Evident Packaging Applications[J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 5(5): 1901097.
- [38] AMINUZZAMAN M, WATANABE A, MIYASHITA T. Laser Direct Writing of Conductive Silver Micropatterns on Transparent Flexible Double-Decker-Shaped Polysilsesquioxane Film Using Silver Nanoparticle Ink[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(12): 4811-4818.
- [39] TSAKONA D, THEODORAKOS I, KALAITZIS A, et al. Investigation on High Speed Laser Printing of Silver Nanoparticle Inks on Flexible Substrates[J]. Applied Surface Science, 2020, 513: 145912.
- [40] KANT T, SHRIVAS K, GANESAN V, et al. Flexible Printed Paper Electrode with Silver Nano-Ink for Electrochemical Applications[J]. Microchemical Journal, 2020, 155: 104687.
- [41] WANG Y H, DU D X, XIE H, et al. Printability and Electrical Conductivity of Silver Nanoparticle-Based Conductive Inks for Inkjet Printing[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(1): 496-508.
- [42] CAN T T T, CHOI W S. Stacked Printed MoS₂ and Ag Electrodes Using Electrohydrodynamic Jet Printing for Thin-Film Transistors[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 22469.
- [43] MERROW H, BEROZ J, ZHANG K H, et al. Digital Metal Printing by Electrohydrodynamic Ejection and In-Flight Melting of Microparticles[J]. Additive Manufacturing, 2020, 37(4): 101703.
- [44] CUI Z, HAN Y W, HUANG Q J, et al. Electrohydrodynamic Printing of Silver Nanowires for Flexible and Stretchable Electronics[J]. Nanoscale, 2018, 10(15): 6806-6811.
- [45] KIM K Y, LEE C Y. Real-Time Detection of Damage Evolution Using Electrohydrodynamic Printing[J]. En-

- gineering Failure Analysis, 2020, 119: 104974.
- [46] REN P, DONG J. Direct Electrohydrodynamic Printing of Aqueous Silver Nanowires Ink on Hydrophobic Substrates for Flexible and Stretchable Electronics[J]. Manufacturing Letters, 2022, 33: 161-166.
- [47] FENG J Q. Sessile Drop Deformations under an Impinging Jet[J]. Theoretical and Computational Fluid Dynamics, 2015, 29(4): 277-290.
- [48] SKARŻYŃSKI K, KRZEMIŃSKI J, JAKUBOWSKA M, et al. Highly Conductive Electronics Circuits from Aerosol Jet Printed Silver Inks[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 18141.
- [49] GUO W, ZENG Z, ZHANG X, et al. Low-Temperature Sintering Bonding Using Silver Nanoparticle Paste for Electronics Packaging[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015: 1-7.
- [50] YANG W D, HERMERSCHMIDT F, MATHIES F, et al. Comparing Low-Temperature Thermal and Plasma Sintering Processes of a Tailored Silver Particle-Free Ink[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(5): 6312-6322.
- [51] GU W B, YUAN W, ZHONG T, et al. Fast near Infrared Sintering of Silver Nanoparticle Ink and Applications for Flexible Hybrid Circuits[J]. RSC Advances, 2018, 8(53): 30215-30222.
- [52] KIM M, JEE H, LEE J. Photo-Sintered Silver Thin Films by a High-Power UV-LED Module for Flexible Electronic Applications[J]. Nanomaterials, 2021, 11(11): 2840.
- [53] TURAN N, SAEIDI-JAVASH M, CHEN J, et al. Atmospheric Pressure and Ambient Temperature Plasma Jet Sintering of Aerosol Jet Printed Silver Nanoparticles[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(39): 47244-47251.
- [54] KIM K S, PARK B G, JUNG K H, et al. Microwave Sintering of Silver Nanoink for Radio Frequency Applications[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(3): 2333-2337.
- [55] WAKUDA D, KIM K-S, SUGANUMA K. Ag Nanoparticle Paste Synthesis for Room Temperature Bonding[J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2009, 33(2): 437-42.
- [56] LONG Y H, WU J J, WANG H, et al. Rapid Sintering of Silver Nanoparticles in an Electrolyte Solution at Room Temperature and Its Application to Fabricate Conductive Silver Films Using Polydopamine as Adhesive Layers[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(13): 4875-4881.
- [57] CHEN Y, WANG L, WU Z F, et al. Super-Hydrophobic, Durable and Cost-Effective Carbon Black/Rubber Composites for High Performance Strain Sensors[J]. Composites Part B Engineering, 2019, 176: 107358.
- [58] LIEW Q J, RASHID N, LEE H W, et al. Inkjet-Printed Flexible Temperature Sensor Using Hybrid Reduced Graphene Oxide-Silver Nanoparticles(rGO/AgNPs) Conductive Ink and Silver Nanoparticles Ink[J]. Journal of Physics Conference Series, 2021, 1878(1): 012059.
- [59] 陈哲曦, 王福亮, 唐子锴, 等. 基于超声辅助烧结的纳米银/碳纳米管复合柔性传感器[J]. 传感器与微系统, 2020, 39(7): 8-10.
- CHEN Z X, WANG F L, TANG Z K, et al. Nano Ag/CNT Composite Flexible Sensor Based on Ultrasonic-Assisted Sintering[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2020, 39(7): 8-10.
- [60] HONG S, YEO J, KIM G, et al. Nonvacuum, Maskless Fabrication of a Flexible Metal Grid Transparent Conductor by Low-Temperature Selective Laser Sintering of Nanoparticle Ink[J]. ACS Nano, 2013, 7(6): 5024-5031.
- [61] 伍晓莉. 喷墨印制纳米银线柔性透明导电膜及其应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2022.
- WU X L. Ink-Jet Printing of Flexible Transparent Conductive Film of Nano-Silver Wire and Its Application[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2022.
- [62] AHN B Y, DUOSS E B, MOTALA M J, et al. Omnidirectional Printing of Flexible, Stretchable, and Spanning Silver Microelectrodes[J]. Science, 2009, 323(5921): 1590-1593.
- [63] KEUM K, KIM J W, HONG S Y, et al. Flexible/Stretchable Supercapacitors with Novel Functionality for Wearable Electronics[J]. Advanced Materials, 2020, 32(51): 2002180.
- [64] YU C, AN J, CHEN Q, et al. Recent Advances in Design of Flexible Electrodes for Miniaturized Supercapacitors[J]. Small Methods, 2020, 4(6): 1900824.
- [65] 徐川, 严观福生, 孔令庆, 等. 基于丝素蛋白与纳米银线的柔性透明导电膜及其光电应用[J]. 材料导报, 2021, 35(2): 2064-2068.
- XU C, YAN G, KONG L Q, et al. Flexible Transparent Conductive Film Based on Silk Fibroin and Silver Nanowires and Its Photoelectric Applications[J]. Materials Reports, 2021, 35(2): 2064-2068.
- [66] SEO K W, LEE J, JO J, et al. Highly Efficient (>10%) Flexible Organic Solar Cells on PEDOT-Free and ITO-Free Transparent Electrodes[J]. Advanced Materials, 2019, 31(36): 1902447.