

复合碳纳米导电油墨在压触式印刷电子器件中的应用

刘嘉铭¹, 王琪², 高智勇^{2,3*}

(1.武汉大学, 武汉 430079; 2.武汉大学城市设计学院, 武汉 430072;

3.武汉大学城市设计学院数字文化与创意产业研究所, 武汉 430072)

摘要: **目的** 为解决单一填料导电油墨导电性差、成本高和应用范围窄的问题, 混合碳纳米管、石墨和炭黑制备复合碳纳米导电油墨。将该油墨应用于压触式印刷电子器件开发, 研究其在印刷电子器件中的应用效能。**方法** 探究复合填料的质量分数配比与研磨时间对油墨方阻的影响, 通过对比实验确定油墨优选配方。基于优选油墨提出一种可实现多点位识别的压触式电子器件架构及交互模式。完成压触点位识别功能的软硬件设计, 结合丝网印刷工艺制造纸基编码电路, 测试该油墨在纸基电路上的表面状态和导电性, 评估器件识别准确率与稳定性。**结果** 当碳纳米管、石墨和炭黑的质量分数分别为4.1%、3.0%和10.2%时, 油墨方阻达到29 Ω/sq , 纸基电路电阻范围是4.02~12.95 k Ω 。该器件能满足单击、双击的压触需求, 可实现对单一点位和组合点位100%的识别准确率, 在1 000次压力加载—卸载后能稳定工作。**结论** 复合碳纳米油墨弥补了单一填料油墨的不足, 有效提升了油墨的导电性。采用该油墨研制的压触式印刷电子器件能实现对不同点位和模式压触信号的精准识别与正确语音交互。

关键词: 碳系导电油墨; 印刷电子; 纸基电路; 交互

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2024)19-0153-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.19.015

Preparation of Carbon Nanocomposite Conductive Ink for Pressure-contact Printed Electronics Applications

LIU Jiaming¹, WANG Qi², GAO Zhiyong^{2,3*}

(1. Wuhan University, Wuhan 430079, China; 2. School of Urban Design, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

3. Institute of Digital Culture and Creative Industry, School of Urban Design,

Wuhan University, Wuhan 430072, China)

ABSTRACT: The work aims to solve the problems of poor conductivity, high cost and narrow application range of single filler conductive ink, and prepare composite carbon nanocomposite conductive ink by mixing carbon nanotubes, graphite and carbon black, and apply the ink to the development of press-touch printed electronic devices, and study its application efficiency in printed electronics. The influence of mass fraction ratio and grinding time of composite fillers on the sheet resistance of ink was investigated, and the optimal formula of ink was determined by comparative experiment. Based on the preferred ink, an architecture and interaction mode of press-touch electronic device which could realize multi-point recognition was presented. The hardware and software design of the press contact recognition function was designed, and paper-based coding circuit was manufactured combined with screen printing technology, to test the surface state and

收稿日期: 2024-07-11

基金项目: 教育部中华优秀传统文化传承基地(汉绣)年度开放课题(HXJD2022B02); 湖北文化创意产业化设计研究中心年度开放基金重点项目(HBCY2101); 湖北省非物质文化遗产研究中心(湖北美术学院)年度基金项目(FY-2021-15)

*通信作者

conductivity of the ink on the paper-based circuit, as well as the recognition accuracy and stability of the device. When the mass fraction of carbon nanotubes, graphite and carbon black was 4.1%, 3.0% and 10.2%, respectively, the sheet resistance of the ink reached 29 Ω/sq , and the resistance range of the paper-based circuit was 4.02~12.95 k Ω . The device could meet the pressure contact requirements of single click and double click, and can achieve 100% recognition accuracy of single point and combined point, and could work stably after 1 000 times of pressure loading and unloading. The preparation of carbon nanocomposite conductive ink makes up for the deficiency of the single filler ink and effectively improves the electrical conductivity of the ink. The press-touch printed electronic device developed with the ink can realize accurate recognition and correct voice interaction of different point and mode press-touch signals.

KEY WORDS: carbon-based conductive inks; printed electronics; paper-based circuits; interaction

伴随着新质生产力的长足发展, 印刷电子技术^[1]作为一种依靠“印刷+电子”生产电子元器件的前沿技术被大量运用于薄膜开关^[2]、印刷传感器^[3]和物联网^[4]等新兴领域。该技术将丝网印刷^[5]、喷墨印刷^[6]等传统印刷方式和各类功能丰富的新型油墨^[7-9]相结合, 极大地简化了器件的制造工艺, 实现了生产成本的显著下降。导电油墨是影响器件效能的关键要素^[10]。当前主流的碳基^[11]和金属(银、铜)基^[12]导电油墨分别存在电阻率过大以及成本过高的问题。石墨烯、碳纳米管等碳纳米材料^[13-15]因具备独特二维六边蜂巢晶格结构, 能促成炭黑和石墨等导电粒子的网状串联, 进而降低油墨的渗流阈值, 显著提高油墨导电性, 但单一碳纳米管/石墨烯导电油墨因印刷适应性差^[16]而难以满足产业化需求。针对人们对印刷电子器件日趋复杂的需求^[17], 制备高导电性、低成本的复合导电油墨和研发应用范围广、交互性强的印刷电子器件被视为探索印刷电子未来发展方向的重要因素^[18]。

国内外诸多研究者针对高性能复合导电油墨及其印刷电子器件的开发已产出诸多成果。Phillips 等^[19]发现当石墨和炭黑的比例为 2.6:1、导电油墨中总的碳质量分数为 29.4%时, 能获得 38.7~252.2 Ω/sq 的最佳方阻(厚度为 9.5 μm)。Santhiago 等^[20]将结合炭黑与醋酸纤维作为复合导电填料制备出了方阻为 250 Ω/sq 的碳基油墨(厚度为 9 μm)。Hof 等^[21]通过在水中分散石墨纳米粒子制备出的导电油墨方阻为 220 Ω/sq 。Chen 等^[22]使用碳纳米管与蜡制备出了方阻为 200 Ω/sq 的固体油墨(厚度为 90 μm)。但上述方法合成的碳基导电油墨电阻较大, 不适合运用在印刷电子器件中。目前, 对印刷电子器件的研究主要集中于导电材料性能的提升, 针对印刷电子器件架构设计与交互模式的研究相对较少。薄膜开关是一种由面板、上电路、隔离层、下电路 4 部分组成的常规印刷电子器件^[23-24], 与传统机械开关相比, 薄膜开关是通过上下电路层的形变接触来传输信号, 这种信号传输方式稳定高效, 但单一的开关功能已经无法满足当前对印刷电子器件不断增多的交互应用需求。

因此, 本研究选取碳纳米管、石墨和炭黑作为核心导电填料, 与连接剂、分散剂和消泡剂等材料通过高速分散搅拌与研磨制备得到了复合碳纳米导电油

墨。控制导电填料质量分数与研磨时间, 探索复合碳纳米导电油墨的优选配方。通过改良传统薄膜开关, 搭建一种基于导电油墨的压触式印刷电子器件架构及交互模式。在完成器件软硬件设计的基础上, 以普通铜版纸为基底, 将制备的优选导电油墨应用在纸基编码电路上, 测试油墨在纸质基材上的导电性和印刷适应性。完成器件组装后, 模拟测试了单击、双击等不同压触方式下 8 种点位组合和 32 个独立点位的识别准确率。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 石墨, 固体含碳量为 99.9%, 青岛岩海碳材料有限公司; 炭黑, 型号 BP2000, 日本炭素有限公司; 碳纳米管, 广州宏武材料科技有限公司; 水性丙烯酸树脂, 固含量为 (45 $\pm$ 2)%, 武汉鸥易光电科技有限公司; 分散剂, Sago-9720, 斯涂源化学(中国)有限公司; 消泡剂, DC-68, 武汉申试化工有限公司; 乙醇胺、甲酰胺, AR, 国药集团化学试剂有限公司; γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, Degussa; 去离子水, 由超纯水器自制; 铜版纸, 克重为 200 g, 湖北京华彩印有限公司。

主要仪器: JA2003A 电子天平, 常州第二纺织仪器厂有限公司; CM-4 四探针测试仪, 深圳市森东宝科技有限公司; D2010W 搅拌器, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司; UPI-1-5T 超纯水器, 四川优谱超纯科技有限公司; FS-400D 高速分散机, 杭州大卫科教仪器有限公司; Keithley DMM7510 数字万用表, 泰克科技有限公司; FCA2000A 接触角测量仪, 上海艾飞思精密仪器有限公司, YS-4060D 丝网印刷机, 深圳市亿宝莱印刷设备有限公司; DZ-2BC 高温干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; Zeiss SIGMA 扫描电镜仪 (SEM), 卡尔蔡司公司; Nova 35 (80 W) 激光切割机, 东莞市雷宇激光设备有限公司。

1.2 复合碳纳米导电油墨制备

以多壁碳纳米管 (MWCHTs)、炭黑 (CB) 和石

墨 (Gt) 为导电填料, 以去离子水为溶剂, 以水性丙烯酸树脂为连接剂, 利用高速分散机和研磨机制备出高导电性和印刷适应性的复合碳纳米导电油墨。这是对陈云阳、廖宇等^[25-26]工作的延续。制备流程如图 1 所示, 以制备 300 g 导电油墨为例, 分别将 2.25 g 甲酰胺和乙醇胺依次加入 161 g 去离子水中, 在常温条件下加入 63 g 水性丙烯酸树脂后手动搅拌 1 h 至全部树脂溶于去离子水中。按顺序在溶剂中依次加入炭黑、石墨和碳纳米管等碳材料, 使用高速分散机将混合溶剂充分混合 1 h。加入 3 g 消泡剂和 15 g 分散剂, 使用研磨机继续研磨 2 h 后得到所需导电油墨。此外, 继续研磨剩余油墨, 每隔 1 h 进行导电性测试。

如表 1 所示, 在确保总体碳质量分数不变的前提下, 控制 3 种填料的比例分别制备 6 组样品油墨。在保证石墨质量分数为 10.2% 的基础上控制油墨总体碳质量分数为 17.3%, 水性丙烯酸树脂质量分数为 21.4%, 且 DC-68 消泡剂和 Sago-9270 分散剂质量分数控制在 1% 和 5%, 甲酰胺和乙醇胺的质量分数各为 0.75%。为解决长时间分散研磨过程中存在的水分蒸发情况,

在研磨过程中还需加入 20 g 去离子水。

1.3 压触式印刷电子器件设计

1.3.1 器件架构

本研究以传统薄膜开关为参考, 提出了一种基于导电油墨的压触式印刷电子器件架构及交互模式。如图 2 所示, 区别于传统薄膜开关的 4 层固定结构, 该器件由可更换的纸质面板层、3 层纸基编码电路和拥有多位数据处理与反馈功能的印制电路板 (PCB) 主控器组成。图 3 为人机完整的交互流程, 纸质面板层通过印刷不同的可视化图案将压触方式和点位区域等信息进行视觉引导, 面板层印刷的图案点位和编码油墨点位一一对应, 相互匹配。手指压触作用力透过纸质面板层按压纸基编码电路时, 上层编码油墨点位向下变形, 与下层电路油墨点位接触联通, 纸基电路将点位编码信息传输至主控器硬件模块进行分析与处理。软件模块识别点位信息后, 调用编码对应的数字音频文件, 驱动播放器开展实时音频交互。同时, 软件模块也规定了纸质面板层、压触油墨点位和数字音频之间的交互映射逻辑。

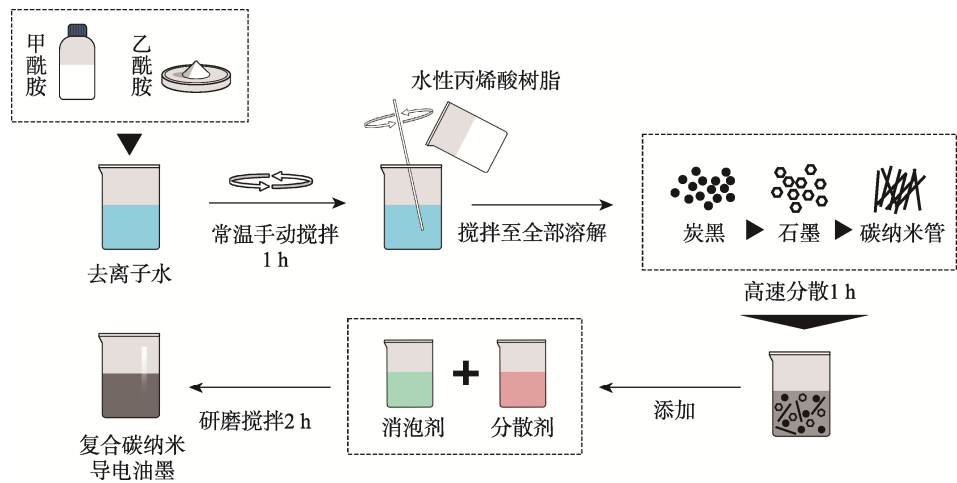


图 1 复合碳纳米导电油墨制备流程
Fig.1 Preparation of carbon nanocomposite conductive ink preparation process

表 1 1~6 组中各类导电填料在油墨中的质量分数和分散研磨的时间参数
Tab.1 Mass fraction of various conductive fillers in ink and time parameter of dispersion grinding in groups 1~6

实验组	炭黑质量分数/%	多壁碳纳米管 质量分数/%	石墨质量分数/%	研磨机转速/(r·min ⁻¹)	研磨时间/h
1	0	7.1	10.2	3 600	2、3、4、5、6
2	1.5	5.6	10.2	3 600	2、3、4、5、6
3	3.0	4.1	10.2	3 600	2、3、4、5、6
4	4.5	2.6	10.2	3 600	2、3、4、5、6
5	6.0	1.1	10.2	3 600	2、3、4、5、6
6	7.1	0	10.2	3 600	2、3、4、5、6

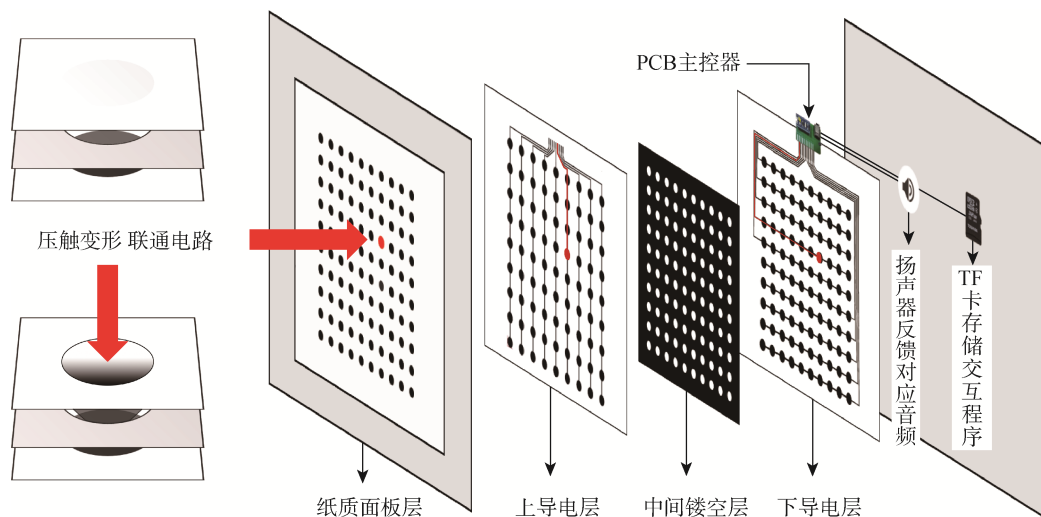


图 2 压触式印刷电子器件核心架构

Fig.2 Core architecture of pressure touch printed electronic devices

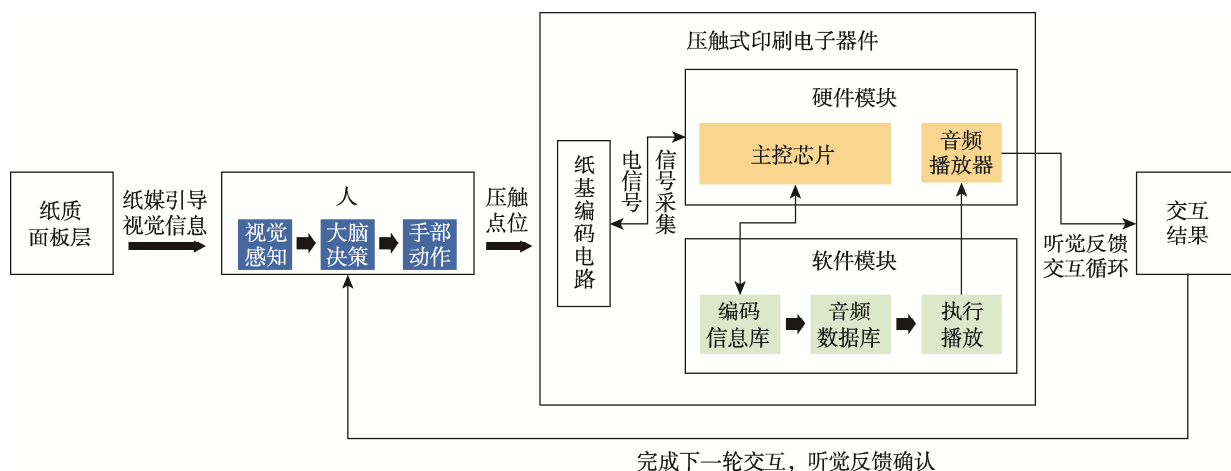


图 3 完整人机交互流程

Fig.3 Complete human-computer interaction process

1.3.2 硬件设计

选择 32 位的 STM32F103C6T6A 微控制器实现对不同点位位置信息的扫描识别。该控制器最高主频可达 72 MHz, 工作电压为 2.0~3.6 V, 具备 32 kB 的闪存空间, 并提供 2 个 12 位 ADC、3 个通用 16 位定时器和 1 个 PWM 定时器。如图 4 所示, 使用 Altium Designer 软件绘制原理图, 选择 MCU 的 20 个 GPIO 引脚与 10×10 纸基编码电路的行与列电连接。采用行列扫描法对纸基编码电路进行扫描, MCU 通过检测 GPIO 引脚电平高低变化实现对被压触点位的准确识别, 在该结构中行列编码油墨点位共用 1 个分压电阻。将 MCU 的 UART (RXD 和 TXD) 引脚与音频模块的 UART 引脚相连接, MCU 根据压触识别结果, 将音频播放指令通过 UART 串口传递到音频模块时, 调用并解码 TF 卡内存储的 MP3 数字音频文件, 通过功放电路连接到扬声器, 实现对应交互语音的实时播放。

1.3.3 3 层纸基编码电路制造

3 层纸基编码电路由上、下纸基导电层和中间纸质镂空隔层组成, 分别采用丝网印刷工艺和激光切割工艺进行制造。如图 5 所示, 制备前使用 Illustrator 软件设计横竖 2 种线路的丝网印版图案和镂空隔层切割路径。选择价格低廉、易于加工的铜版纸作为纸基电路的承印物。上、下导电层分别设置了 10 行和 10 列的圆形点阵状印刷电路, 2 层电路上下对应的 100 个油墨编码点位共同构筑了 10×10 的纸基编码电路。压触点位形状设置为直径 20 mm 的圆形图案, 圆心之间间隔 45 mm, 点位连接电路宽度为 3 mm。将复合碳纳米导电油墨采用 200 目网板的丝网印刷机在铜版纸表面对电路进行印刷。在印刷前将油墨均匀涂敷在印刷网版中, 使用刮刀呈 45°匀速刷过丝网版后完成导电油墨在下方铜版纸的高清晰度印刷。印制后放入 100 °C 高温干燥箱加热烘干 10 min 得到上

导电层。下导电层更换印版后重复操作制得。如图 6 所示, 以左上角第 1 个点位为起始点, 按照从左到右、自上而下顺序从 S001 到 S100 对所有的点位进

行编码赋值。为保证纸基电路与电路板 I/O 接口引脚连接的稳定性, 在设计阶段预留 30 mm 电路延长接口。使用激光切割机按照切割路径将铜版纸切割

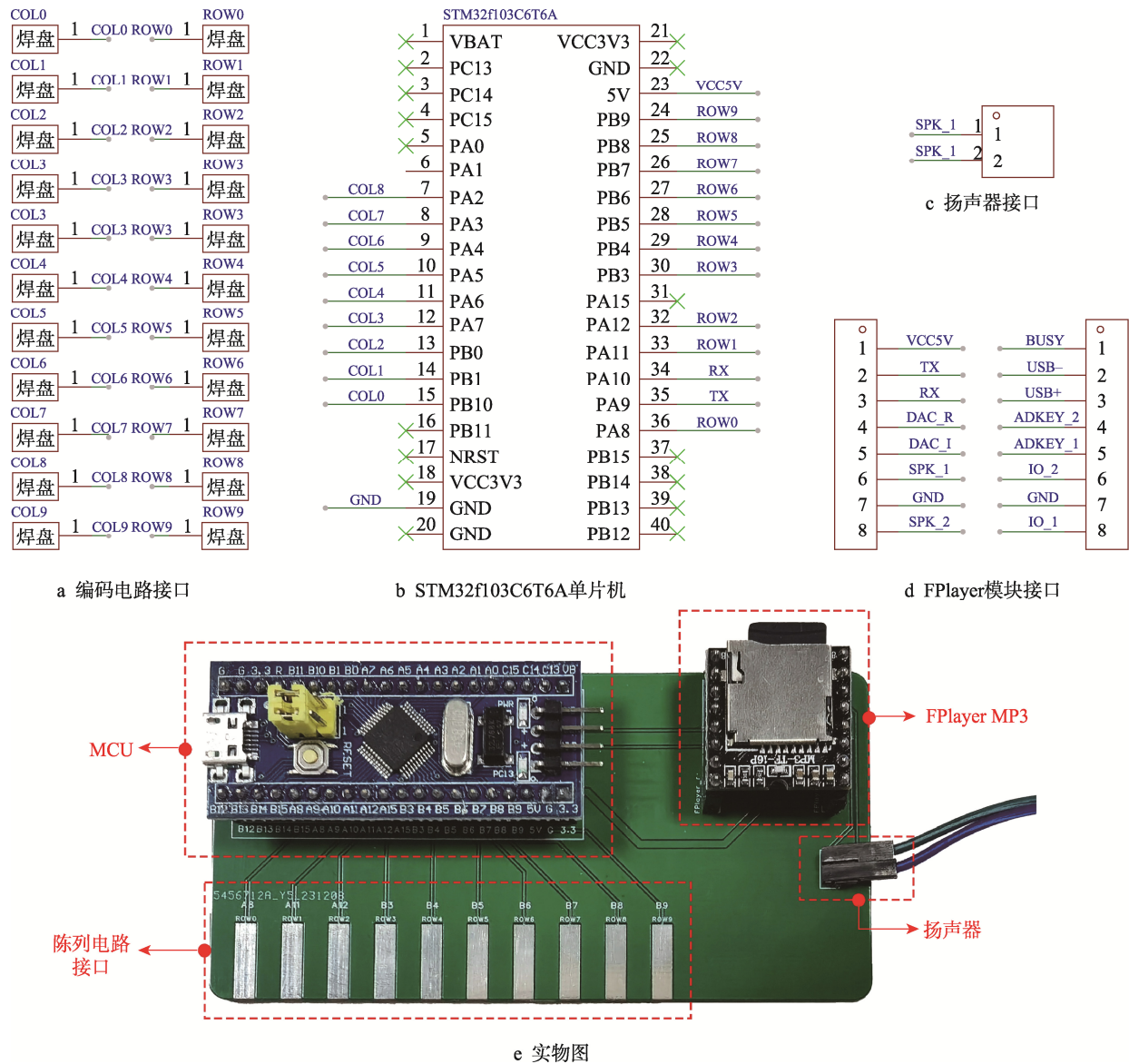


图 4 主控器原理和实物图
Fig.4 Schematic and physical diagram of main controller

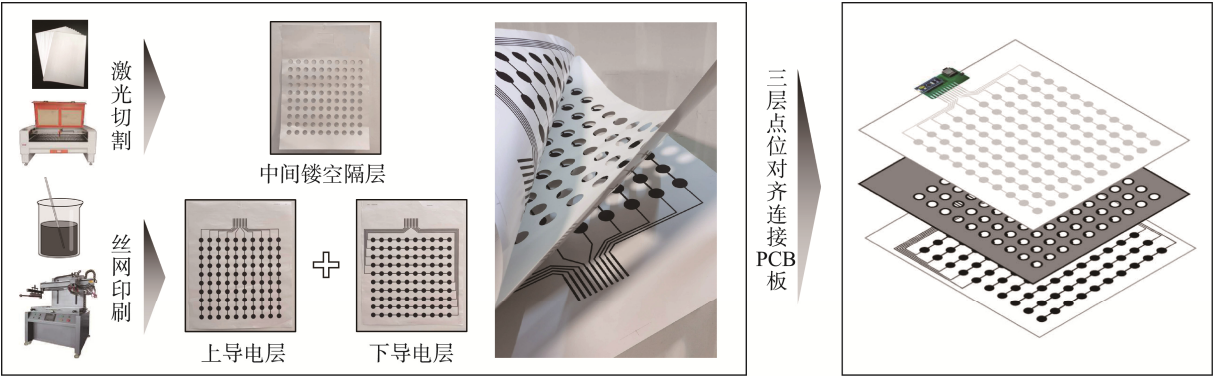


图 5 纸基电路组装流程与实物
Fig.5 Paper-based circuit assembly process and physical diagram

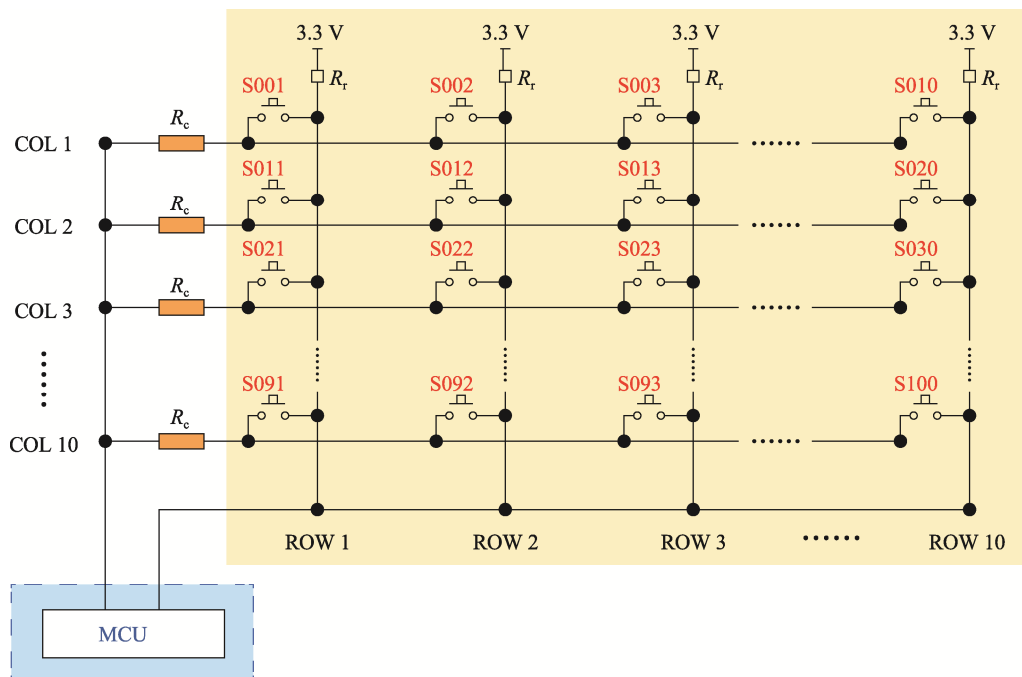


图 6 编码电路信号采集原理
Fig.6 Schematic diagram of coding circuit signal acquisition

制得中间镂空隔层，直径 25 mm 的镂空开孔保证了上下点位在施压变形后的完整接触。上、中、下 3 层对齐覆合完成纸基编码电路的制造。

1.3.4 软件设计

本研究在 100 个油墨编码中设计了 8 种点位组合和 32 个独立点位的多点位交互程序。软件运行流程如图 7 所示，将纸基编码电路的行、列引脚连接到 MCU 的 GPIO 引脚上，在程序中初始化上述 GPIO 引脚，配置为输入模式，用于检测行列传感器的电平变化。将音频播放模块的 TXD 和 RXD 引脚连接到 MCU 的对应 UART 引脚上。初始化 UART 用于与该模块通信，并配置 UART 通信参数。

上下纸基导电层油墨点位联通后，MCU 通过行列扫描法获取该点位的行列编码信息。内部程序将该点位的行列编码信息转换为控制指令传输至主控芯片。MCU 通过读取 TF 卡中上一轮压触识别的点位信息判断信号属性。当压触点位是独立点位时，直接读取当前点位对应的音频指令；当压触点位是组合点位时，从 TF 卡中读取该点位组合对应的音频指令。在此基础上，MCU 的指令通过 UART 传输到音频播放模块时，音频播放模块调用 TF 卡内存储的 MP3 数字音频文件，解码音频后使用功放电路，连接到扬声器，实现人-器件的实时音频交互反馈。TF 卡也具备存储当前识别点位信息的功能，以便与后续压触点位进行组合比对。卡内的存储单元可以被覆盖，始终记录上一次识别的点位信息，从而具备连续多点位编码信息比对与处理的功能。

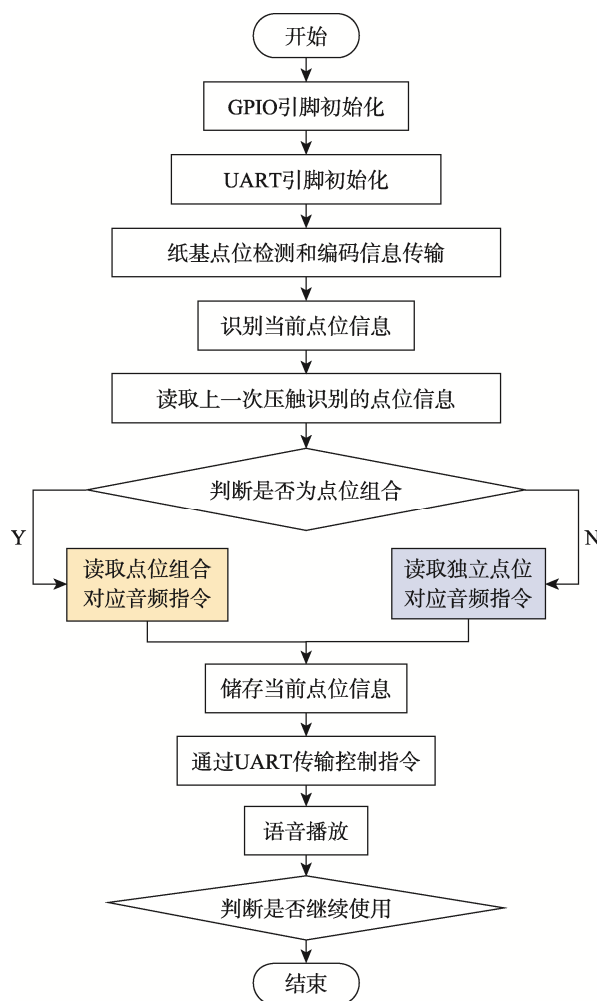


图 7 程序流程
Fig.7 Flowchart of program

2 结果与讨论

2.1 导电填料质量分数与研磨时间对油墨导电性的影响

在室温 (25 °C) 条件下, 针对已完成 2 h 分散研磨的 1~6 组油墨样品, 使用四探针法每间隔 1 h 测试油墨的方阻, 分别记录并研究导电填料质量分数与研磨时间对油墨导电性的影响。在普通铜版纸上印刷 3 mm×10 mm 的纸基电路, 自然干燥后用数字万用表连接首尾, 计算其方阻。测试各组导电油墨的方阻如图 8 所示。

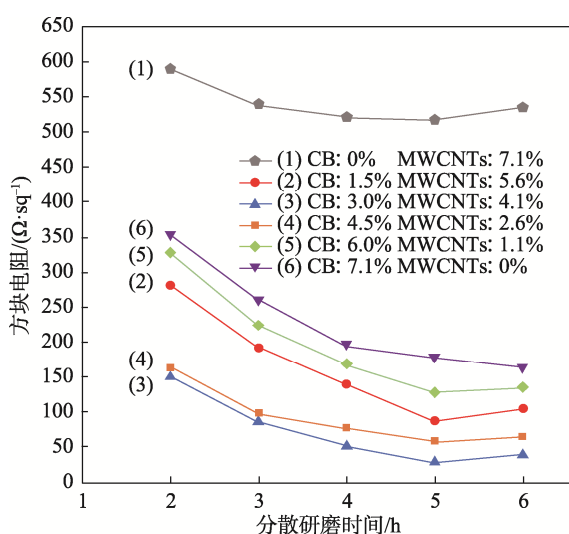


图 8 每组导电油墨的方块电阻与分散研磨时间的关系

Fig.8 Relationship between grinding time and sheet resistance of each group of conductive inks

分散研磨会使油墨内的导电粒子分布更加均匀。当分散研磨时间为 0~5 h 时, 各实验组的电阻均随着分散研磨时间的延长而减小。伴随着研磨时间的继续增加, 1~5 组导电油墨的电阻略有增大, 这是由于长时间的分散研磨缩短了多壁碳纳米管的链长, 使其导电性降低。从图 8 中可以得出, 当油墨中石墨、炭黑、碳纳米管的质量分数分别达到 10.2%、3.0%、4.1% 时,

制备的油墨具有最佳的导电性能 ($R_s \approx 29 \Omega/\text{sq}$)。图 9 为本研究与前文所述其他填料为主体的碳基导电油墨在电阻率上的差异。由图 9 可得, 通过等比例混合碳纳米管、炭黑和石墨所制备的复合碳纳米导电油墨电阻率小, 导电性好。

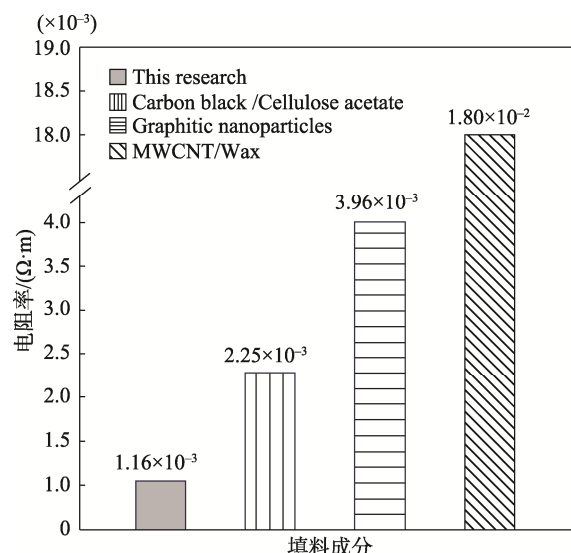
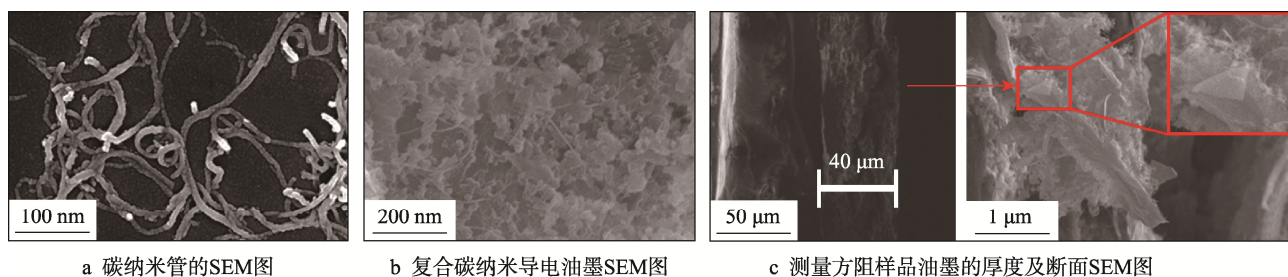


图 9 不同成分填料的油墨电阻率的比较

Fig.9 Comparison of ink resistivity of fillers with different components

2.2 复合碳纳米油墨形貌分析

分别将原始碳纳米管和复合碳纳米导电油墨在硅片上烘干处理后, 使用 SEM 随机抽取 5 个点观测其材料样貌。折断测量方阻时载有油墨样品的玻片, 继续观察油墨横截面并测量其厚度。图 10a 中可明显观察到相互交织的碳纳米管之间存在很大的间隙。从图 10b 可以观察到不同类型的导电粒子被均匀分散填充。测量方阻时的油墨横截面厚度如图 10c 所示, 为 40 μm。从放大图进一步验证了各导电粒子之间被紧密地结合起来。这种填充结构缩小了各种导电微粒之间的间隙, 增大了石墨烯电极之间的接触面积, 降低了导电油墨的接触电阻, 进而显著提升了油墨的导电性。



a 碳纳米管的SEM图

b 复合碳纳米导电油墨SEM图

c 测量方阻样品油墨的厚度及断面SEM图

图 10 碳纳米管的 SEM 和复合碳纳米导电油墨 SEM 及测量方阻样品油墨的厚度及断面 SEM

Fig.10 SEM of carbon nanotubes and SEM of composite carbon nanoconductive inks and SEM of measuring thickness and cross section of cubic resistance sample inks

2.3 复合碳纳米油墨接触角分析

复合碳纳米导电油墨在印刷基材上的液滴接触角越小,说明该油墨的浸润与亲水能力越强。不同承印物面对相同油墨由于其分子结构的不同会表现出不同的印刷适应性。采用滴停法利用接触角量仪观测油墨液滴在 PET、PI 和铜版纸上的接触角。如图 11 所示,油墨接触角分别是 37.67° 、 52.67° 和 66.82° 。3 种常见的印刷基材接触角均小于 90° ,证明所制备的复合碳纳米油墨具备良好的印刷适应性,同时保证了后续制作的纸基电路拥有持续稳定的信号传输路径。

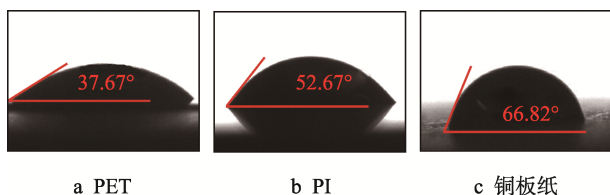
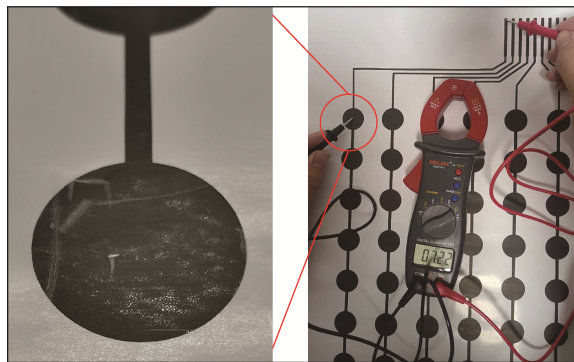


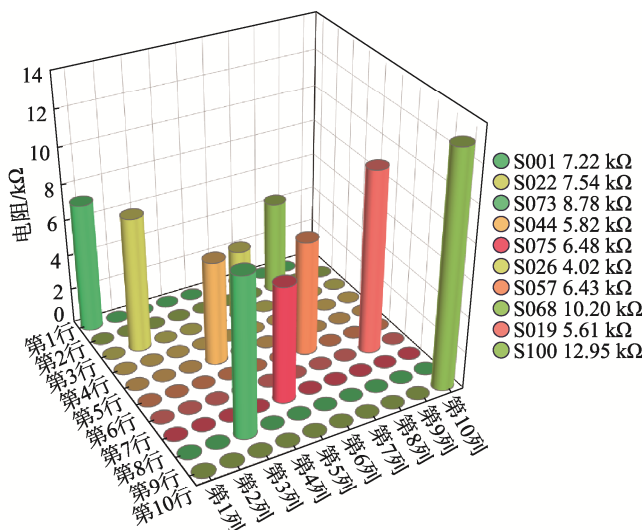
图 11 复合碳纳米油墨在不同基材上的接触角
Fig.11 Contact angle of composite carbon nano-inks on different substrates

2.4 纸基编码电路印刷清晰度与导电性能分析

在电路上任意选取 10 个不同行列位置的测量点位,将数字万用表的探头依次跨接到所选点位和延长接口测量,并记录所选导电路径的电阻。图 12a 是复合碳纳米导电油墨应用于纸基电路的光学图像,观察实物照片可得,基于丝网印刷制备的油墨点位与线路具备图案边缘清晰分明、附着力好以及无断路等特



a 纸基编码电路光学图像



b 纸基电路所选10点位电阻值

图 12 纸基电路光学图像和纸基电路所选 10 个点位电阻值

Fig.12 Optical image of paper-based circuit and resistance value of selected 10 points of paper-based circuit

点。所选点位电阻值如图 12b 所示。所选点位中最小电阻值为 $4.02 \text{ k}\Omega$ (S026), 最大电阻值为 $12.95 \text{ k}\Omega$ (S100)。纸基电路行列不同点位之间电阻差异较小,且电阻随距离的增大而增大,最远点位电阻值能满足对电路信号的快速传输。

2.5 识别准确率测试

招募 16 名测试者,分 2 组分别使用单击、双击的方式对 8 种交互组合和 32 个单独识别点进行压触测试,记录在不同压触方式下对器件压触信号的识别与反馈结果。将 16 名测试者分为 A、B 2 组。A 组中 8 名测试者采用单击的方式依次压触组合点位中 1 和 2 点位,直至完成 8 种点位组合。B 组中 8 名测试者每人分配 4 个点位,采用双击的方式对点位进行压触,直至完成 32 个独立点位测试。如图 13 所示,结果表明该器件能满足单击、双击的压触需求,针对编码电路中点位组合和独立点位可达到 100% 的准确识别与正确播放交互语音。

2.6 稳定性测试

稳定性是影响压触式印刷电子器件使用寿命和应用范围的关键指标。对 3 层纸基电路的最低电阻点位 (S005)、适中电阻点位 (S073) 和最高电阻点位 (S100) 分别进行 1 000 次压力加载—卸载循环按压测试,测量并记录所选点位的相对电阻值变化。如图 14 所示,测试结果表明在整个循环按压测试中 3 个点位具备基本一致的波形,3 个点位的相对电阻的变化范围基本不变,其电学性能仍然保持稳定,证明该器件具备优异的循环稳定性和较长的使用寿命,能满足后续产业化应用的需求。

实验对象/ 压触方式	组合点位1 编码	压触点位1 触发语音及正误	组合点位2 编码	压触点位2 触发语音及正误	实验对象/ 压触方式	依次按压点位	按压点位触发语音及正误
1/单击	S048	M048 TRUE	S004	M004 TRUE	9/双击	S033+S034+S035+S038	M033+M034+M035+M038 TRUE
2/单击	S074	M074 TRUE	S006	M006 TRUE	10/双击	S039+S040+S043+S044	M039+M040+M043+M044 TRUE
3/单击	S040	M040 TRUE	S008	M008 TRUE	11/双击	S047+S048+S050+S051	M047+M048+M050+M051 TRUE
4/单击	S085	M085 TRUE	S011	M011 TRUE	12/双击	S052+S053+S056+S057	M052+M053+M056+M057 TRUE
5/单击	S071	M071 TRUE	S013	M013 TRUE	13/双击	S058+S059+S063+S066	M058+M059+M060+M063 TRUE
6/单击	S076	M076 TRUE	S015	M015 TRUE	14/双击	S067+S068+S069+S070	M067+M068+M069+M70 TRUE
7/单击	S063	M063 TRUE	S017	M017 TRUE	15/双击	S071+S073+S074+S075	M071+M073+M074+M075 TRUE
8/单击	S055	M055 TRUE	S019	M019 TRUE	16/双击	S076+S077+S079+S081	M076+M077+M079+M081 TRUE

图 13 识别与交互反馈结果
Fig.13 Feedback results of recognition and interaction

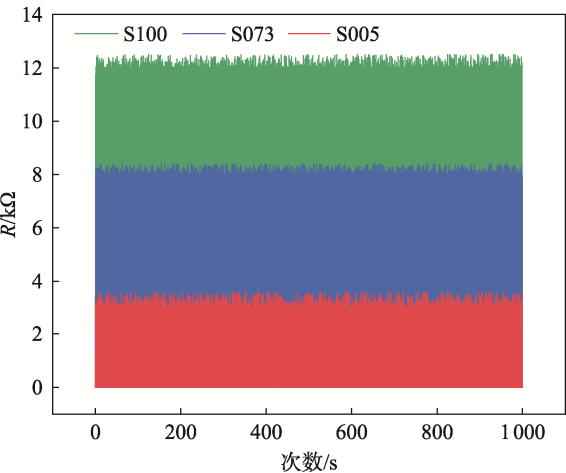


图 14 不同点位的稳定性曲线
Fig.14 Stability curves at different points

3 结论

本研究以碳纳米管、石墨和炭黑为混合填料，将导电性好的新型碳纳米导电材料与传统碳基导电材料相结合，制备出了高导电性和低成本的复合碳纳米导电油墨。用其制造的压触式印刷电子器件，能实现对所压触油墨独立点位与组合点位的精准识别与准确交互，且具备良好的稳定性。具体结论如下：

1）在油墨总体碳质量分数为 17.3%的基础上，控制碳纳米管、石墨和炭黑的质量分数分别为 4.1%、3.0%和 10.2%，所得优选配方导电油墨方阻达到 29 Ω/sq(厚度为 40 μm)。通过 SEM 观察可得，三维复合导电填料的引入，能够使石墨和炭黑均匀分散在多壁碳纳米管的网格结构中，所形成的导电桥梁实现了导电粒子

间接接触电阻的显著下降，同时减少了油墨的制备成本，提升了油墨的导电性与印刷适应性，可用作纸基电路的印刷。

2）采用复合碳纳米导电油墨开发的压触式印刷电子器件能实现对 8 种点位组合和 32 个独立点位的 100%准确识别与反馈，且能满足单击、双击等不同压触模式的需求。由丝网印刷印制的纸基编码电路电阻范围是 4.02~12.95 kΩ。该器件在 1 000 次压力加载—卸载循环按压测试后电阻变化幅度小，仍能满足压触信号的传输，可应用于智能教育、人机交互等场景，为印刷电子的产业化应用提供了具体解决案例。

参考文献：

[1] 饶江, 何邦贵, 陈芳锐, 等. 印刷电子技术的研究综述[J]. 传感器与微系统, 2023, 42(5): 1-5.
RAO J, HE B G, CHEN F R, et al. Research Review of Printed Electronics Technology[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2023, 42(5): 1-5.

[2] 胡晓斌. 户外薄膜开关印刷系统解决方案[J]. 丝网印刷, 2020, 38(1): 19-23.
HU X B. Outdoor Film Switch Printing System Solutions[J]. Screen Printing, 2020, 38(1): 19-23.

[3] 潘云霄, 李艳, 王云燕, 等. 基于分子动力学的丝网印刷柔性传感器电极导电性机理研究[J]. 包装工程, 2024, 45(1): 54-61.
PAN Y X, LI Y, WANG Y Y, et al. Mechanism of Electrode Conductivity in Screen Printing Flexible Sensors

- Based on Molecular Dynamics[J]. Packaging Engineering, 2024, 45(1): 54-61.
- [4] 高峰, 周炳明. 基于 5G 通信技术应用的 RFID 电子标签石墨烯凹印工艺解析[J]. 标签技术, 2023(6): 41-46.
- GAO F, ZHOU B M. Analysis of Gravure Printing Process of RFID Electronic Label Graphene Based on the Application of 5G Communication Technology[J]. Label Technology, 2023(6): 41-46.
- [5] 王丹丹, 沈庆绪. 纳米银导电油墨及其在柔性印刷电子中的应用[J]. 包装工程, 2024, 45(5): 18-27.
- WANG D D, SHEN Q X. Research Progress of Nano-Silver Conductive Ink and Its Application in Flexible Printing Electronics[J]. Packaging Engineering, 2024, 45(5): 18-27.
- [6] 李世凯, 王雨欣, 黄蓓青. 喷墨打印技术在印刷电子制造中的应用进展[J]. 丝网印刷, 2024, 42(2): 32-36.
- LI S K, WANG Y X, HUANG B Q. Application Progress of Inkjet Printing Technology in Printing and Electronic Manufacturing[J]. Screen Printing, 2024, 42(2): 32-36.
- [7] 姜欣, 赵轩亮, 李晶, 等. 石墨烯导电墨水研究进展: 制备方法、印刷技术及应用[J]. 科学通报, 2017, 62(27): 3217-3235.
- JIANG X, ZHAO X L, LI J, et al. Recent Developments in Graphene Conductive Ink: Preparation, Printing Technology and Application[J]. Chinese Science Bulletin, 2017, 62(27): 3217-3235.
- [8] 王晓芳, 陈嘉苗, 陆嘉晟, 等. 纳米铜导电墨水在电子印刷线路板制备中的应用进展[J]. 化工进展, 2021, 40(S1): 270-280.
- WANG X F, CHEN J M, LU J S, et al. Application Progress of Nano-Copper Conductive Ink in Preparation of Electronic Printed Circuit Board[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(S1): 270-280.
- [9] PARVEZ K, WORSLEY R, ALIEVA A, et al. Water-Based and Inkjet Printable Inks Made by Electrochemically Exfoliated Graphene[J]. Carbon, 2019, 149: 213-221.
- [10] CHEN Y Y, CHEN G X, CUI Y Y, et al. Preparation and Performance Study of Paper-Based Resin Nano-Silver Inkjet Conductive Ink[M]//Lecture Notes in Electrical Engineering. Singapore: Springer Singapore, 2015: 1001-1010.
- [11] YAN W L, DASARI A, KONG L B. Chinese Ink-Facilitated Fabrication of Carbon Nanotube/Polyvinyl Alcohol Composite Sheets with a High Nanotube Loading[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 61: 209-215.
- [12] SCHONER C, TUCHSCHERER A, BLAUDECK T, et al. Particle-Free Gold Metal-Organic Decomposition Ink for Inkjet Printing of Gold Structures[J]. Thin Solid Films, 2013, 531: 147-151.
- [13] CHEN L F, YU H, ZHONG J S, et al. Graphene Based Hybrid/Composite for Electron Field Emission: A Review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749: 60-84.
- [14] 施彤, 邓巧云, 李大纲. 液相剥离法制备石墨烯导电油墨的研究进展[J]. 包装工程, 2022, 43(21): 50-57.
- SHI T, DENG Q Y, LI D G. Recent Advances in Preparation of Graphene Conductive Inks by Liquid-Phase Exfoliation[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(21): 50-57.
- [15] 马晓花, 高智勇, 钱俊. 碳纳米管对碳系导电油墨电热性能的影响[J]. 包装工程, 2022, 43(5): 62-67.
- MA X H, GAO Z Y, QIAN J. Effect of Carbon Nanotubes on Electrothermal Performance of Carbon-Based Conductive Ink[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(5): 62-67.
- [16] CHALMPES N, SPYROU K, BOURLINOS A B, et al. Synthesis of Highly Crystalline Graphite from Spontaneous Ignition of in Situ Derived Acetylene and Chlorine at Ambient Conditions[J]. Molecules, 2020, 25(2): 297.
- [17] 崔铮. 印刷电子发展回顾与展望[J]. 科技导报, 2017, 35(17): 14-20.
- CUI Z. Printed Electronics: Past, Present and Future[J]. Science & Technology Review, 2017, 35(17): 14-20.
- [18] 刘闯, 张志广, 褚夫强, 等. 石墨烯墨水在印刷电子中应用进展[J]. 广东印刷, 2021(5): 58-60.
- LIU C, ZHANG Z G, CHU F Q, et al. Application of Graphene Ink in Prin Electronics[J]. Guangdong Printing, 2021(5): 58-60.
- [19] PHILLIPS C, AL-AHMADI A, POTTS S J, et al. The Effect of Graphite and Carbon Black Ratios on Conductive Ink Performance[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(16): 9520-9530.
- [20] SANTHIAGO M, CORRÊA C C, BERNARDES J S, et al. Flexible and Foldable Fully-Printed Carbon Black Conductive Nanostructures on Paper for High-Performance Electronic, Electrochemical, and Wearable Devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(28): 24365-24372.

- [21] HOF F, KAMPIOTI K, HUANG K, et al. Conductive Inks of Graphitic Nanoparticles from a Sustainable Carbon Feedstock[J]. Carbon, 2017, 111: 142-149.
- [22] CHEN T H, YEH Y C, LIAO Y C. Healable and Foldable Carbon Nanotube/Wax Conductive Composite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(28): 24217-24223.
- [23] CHALMPES N, SPYROU K, BOURLINOS A B, et al. Synthesis of Highly Crystalline Graphite from Spontaneous Ignition of in Situ Derived Acetylene and Chlorine at Ambient Conditions[J]. Molecules, 2020, 25(2): 297.
- [24] 姚伟晴, 薛佩文, 刘旭影. 印刷法制备薄膜晶体管及其功能器件研究进展[J]. 数字印刷, 2021(3): 16-28.
- YAO W J, XUE P W, LIU X Y. Research Progress on Thin Film Transistors Fabricated by Printing Technologies and Their Functional Devices[J]. Digital Printing, 2021(3): 16-28.
- [25] 廖宇. 碳纳米复合导电油墨的制备及其柔性电子应用研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2020.
- LIAO Y. Preparation of Carbon Nanocomposite Conductive Ink and Its flexible Electronics Application[D]. Wuhan: Wuhan University, 2020.
- [26] 陈云阳, 杨景智, 高智勇. 分散剂和树脂对导电油墨导电性能的影响[J]. 包装工程, 2022, 43(17): 36-41.
- CHEN Y Y, YANG J Z, GAO Z Y. Effect of Dispersant/Resin on Conductivity of Conductive Ink[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(17): 36-41.