

## 石墨烯导电油墨的研究进展

石小梅, 徐长妍, 姬安

(南京林业大学, 南京 210037)

**摘要:** **目的** 综述石墨烯导电油墨的制备工艺及其应用。 **方法** 以查阅文献的形式了解石墨烯导电油墨的制备工艺, 比较分析不同制备方法得到的石墨烯导电相的特点, 阐述广义导电油墨的导电机理。重点介绍石墨烯导电油墨在电子器件和储能器件中的应用, 并展望其发展前景。 **结果** 目前对石墨烯导电油墨的制备工艺研究主要集中于油墨导电相的制备, 未来研究仍需关注连结料、溶剂和助剂的选择。对石墨烯导电油墨的导电机理的研究尚未起步, 探讨石墨烯导电油墨的研究进展将有助于研究人员更好地了解并应用石墨烯导电油墨。 **结论** 石墨烯导电油墨必将成为未来印制电子领域的关键材料。

**关键词:** 导电油墨; 石墨烯; 导电机理; 喷墨打印

**中图分类号:** TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)23-0017-07

## Advances in Graphene Conductive Ink

SHI Xiao-mei, XU Chang-yan, JI An

(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**ABSTRACT:** The preparation technology and the application of graphene conductive ink were reviewed in this paper. Through the survey of literature, the paper introduced the preparation technology of graphene conductive ink, analyzed the characteristics of conductive phases obtained by different methods and expounded the conductive mechanism of general conductive ink. Emphases were paid to the preparation of graphene conductive ink, the application and the development prospect in electronic devices and energy storage devices in this paper. As present researches on the preparation of graphene conductive ink mainly focus on the preparation of conductive phase, further studies still need to pay close attention to the selection of binders, solvents and additives. Researches on the conductive mechanism of graphene conductive ink have not started yet. Progress in the study of graphene conductive ink will help researchers better understand and apply graphene conductive ink. Graphene conductive ink will become a key material in the field of printed electronics in the future.

**KEY WORDS:** conductive ink; graphene; conductive mechanism; inkjet-printing

印制电子是借助印刷技术制作的电子器件与电路,正在往柔性、低成本和高性能方向发展。电子器件的传统制备工艺主要有光刻、真空沉积和化学镀层,这些方法步骤多、设备成本高,且污染环境<sup>[1]</sup>。随着印刷技术的不断革新,喷墨打印技术具有诸多优点<sup>[2-4]</sup>,如:工艺步骤少,低温操作,与各种衬底相容性好等,使其

在低成本、大面积柔性电子制造中脱颖而出,其最大的优势在于印刷过程无需印版、无需接触衬底,因而与印刷导电油墨结合可替代传统昂贵费时的蚀刻技术,减少了金属材料的浪费。随着21世纪纳米技术的迅速发展,纳米级别的导电油墨凭借印刷电子技术的高速产业化在国内外备受关注,其在无线射频识别系

收稿日期: 2015-03-29

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(31370567;BK20131427)

作者简介: 石小梅(1991—),女,江苏泰州人,南京林业大学硕士生,主攻石墨烯导电油墨的制备。

通讯作者: 徐长妍(1967—),女,土家族,湖北宜昌人,博士,南京林业大学副教授,主要研究方向为包装材料。

统<sup>[5-6]</sup>、智能包装<sup>[7]</sup>、印制电路板<sup>[8]</sup>等领域中的应用日愈增多。由此可见,对导电油墨的研发具有重要的实际意义和巨大的经济价值<sup>[9]</sup>。目前已有大量文献涉及到纳米金属导电油墨的研究<sup>[10]</sup>,及其在导电电极、光电子器件、射频识别、生物传感器等柔性电子<sup>[11-13]</sup>领域的应用。以碳纳米管和石墨烯为代表的碳基纳米材料在导电油墨中的应用越来越受关注。由于发现时间早于石墨烯,碳纳米管在印制电子中的应用更加成熟<sup>[1]</sup>,但是最近研究人员已经将目光投向了石墨烯<sup>[2]</sup>。因为与纳米金属导电油墨相比,石墨烯导电油墨的成本优势突出,而且较传统碳系导电油墨而言,其不仅在导电性能方面更胜一筹,还具有能与喷墨打印方式兼容<sup>[14]</sup>的优势。

## 1 石墨烯的研究现状

### 1.1 石墨烯简介

2004年英国曼彻斯特大学的Geim小组用胶带黏住石墨片反复剥离,成功地从高定向热解石墨上剥离出单原子层厚度的石墨烯<sup>[15]</sup>,获得2010年诺贝尔物理学奖,从而带动了石墨烯研究新的热潮。石墨烯由碳原子 $sp^2$ 杂化成键形成蜂窝状的二维晶体,其中每个碳原子都与邻近的3个碳原子相连,形成 $\sigma$ 键,这些C—C键赋予石墨烯优异的力学性能。每个碳原子都贡献一个未成键的 $\pi$ 电子,它们可以在石墨烯晶面自由移动,使石墨烯具有良好的导电性能<sup>[16]</sup>,其电子迁移率高达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,热导率高达 $5 \times 10^3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[10]</sup>。石墨烯在透明导电薄膜<sup>[17-18]</sup>、超级电容器<sup>[19-20]</sup>、有机场效应晶体管<sup>[21]</sup>、复合材料<sup>[22-23]</sup>等领域的应用前景广泛。李金焕<sup>[24]</sup>认为石墨烯可以作为优质导电油墨填料应用到导电油墨中,这都归因于石墨烯具有高导电性、碳材料本质稳定性以及纳米片层结构等特点。

### 1.2 石墨烯的制备方法

石墨烯的制备方法主要包括固相法(机械剥离法、外延生长法)、液相法(氧化还原法、超声分散法、有机合成法、溶剂热法)、气相法(化学气相沉积法、等离子增强、火焰法、电弧放电法)<sup>[25]</sup>。氧化还原法和液相剥离法制备的石墨烯常用作导电油墨的导电相<sup>[1,26]</sup>。液相剥离法制备的原始石墨烯(以下简称PG)无需对石墨先氧化再还原,工艺步骤少,且比还原氧化石墨烯(以下简称RGO)缺陷少,导电性较优异。氧化还原法中对石墨氧化处理最常见的方法是

Hummers法<sup>[27]</sup>,化学还原氧化石墨烯时最常用的还原剂主要有肼<sup>[28]</sup>和硼氢化物<sup>[29]</sup>。这些还原剂毒性极大,近来有逐渐被绿色环保还原剂取代的趋势<sup>[30]</sup>。Fernandez-Merino等人<sup>[31]</sup>研究比较了几种不同的还原剂(硼氢化钠、邻苯三酚、维生素C和肼)对氧化石墨烯(以下简称GO)的还原效果,结果发现维生素C的还原效果可与肼媲美。He等人<sup>[32]</sup>则对L-抗坏血酸(即维生素C)和糖类还原剂的还原效率及由此制备的RGO在极性和非极性溶剂中的稳定性做了比较系统的研究,结果表明,在氨水的辅助作用下,维生素C仅10 min即可还原GO,且在溶剂中的稳定性非常好,他们认为采用该法制得的石墨烯在导电涂料和油墨领域中有潜在的应用价值。除可以采用化学还原剂还原GO以外,还可以使用热<sup>[33-34]</sup>或激光<sup>[35-36]</sup>还原。

## 2 石墨烯导电油墨的研究进展

### 2.1 石墨烯导电油墨的制备工艺研究

导电油墨是一种由导电填料、连结料、溶剂和助剂组成的导电性复合材料。导电填料是核心组分,直接影响油墨的导电性,即石墨烯导电油墨的填料就是石墨烯。

石墨烯的疏水性会使石墨烯纳米片极易通过强烈的范德华力产生团聚<sup>[37]</sup>,使用有效的溶剂可以阻止石墨烯的团聚,从而使之成为稳定的石墨烯分散液。理想的溶剂主要有N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基甲酰胺(DMF)。Torrisi等人<sup>[38]</sup>采用表面能与石墨烯十分接近的NMP<sup>[26,39]</sup>作为溶剂,制备了能够稳定分散的石墨烯油墨。为了克服NMP和DMF有毒的缺陷,扩大石墨烯导电油墨的应用范围,Li等人<sup>[40]</sup>将用于制备高浓度石墨烯分散液的溶剂交换法<sup>[41-42]</sup>应用到石墨烯油墨的制备工艺中。该法首先在DMF中剥离分散石墨片,然后加入松油醇进行置换,因DMF的沸点低于松油醇,DMF蒸发后只留下环境友好的松油醇;再加入乙基纤维素(以下简称EC)作为稳定剂,并采用乙醇调整导电油墨的黏度和表面张力以适应喷墨打印的要求。制备出的石墨烯油墨浓度高、稳定性好,且其流体特征符合喷墨打印技术要求。Secor等人<sup>[43]</sup>使用EC作为连结剂,先在乙醇溶液中液相剥离石墨制备石墨烯,并将质量分数为2.4%的石墨烯/EC加入环己酮和松油醇的混合溶剂(环己酮和松油醇质量比为85:15)中制成导电油墨,室温下石墨烯/EC的絮凝即可去除多余的EC和溶剂。Gao<sup>[2]</sup>认为Secor的方法<sup>[43]</sup>冗长且复

杂,通过盐絮凝和在溶剂中再分散来获得石墨烯/EC粉末会限制其应用,因此采用超声强化超临界CO<sub>2</sub>技术制备出PG,并以此作为导电相,分别以环己酮和EC作为溶剂和稳定剂制备了高浓度和高稳定的导电油墨。

采用液相剥离石墨制得的PG没有结构缺陷,导电性能优异。如果剥离溶剂与石墨烯的表面能差异较大,则需添加稳定剂、表面活性剂等,这些助剂可以在印刷后处理(如高温退火)中去除,对油墨的导电性影响较小。石墨烯理想的剥离溶剂如DMF和NMP的黏度较低(<2 cP),这会影响喷墨打印的效果,而且溶剂有毒会使得相应的油墨的应用场合受到限制,因此研究既能良好分散石墨烯又对环境友好的溶剂很有必要。

石墨烯的疏水特性使其在大多数溶剂中溶解度较低,而GO因其结构边缘含有羟基和环氧基团能在水中稳定分散,可以作为配制导电油墨的前驱体<sup>[44]</sup>,经印刷后的还原处理即可获得导电性。Dua等人<sup>[45]</sup>利用抗坏血酸在含质量分数为1%聚乙二醇的GO水分散液中还原GO,在非离子表面活性剂TX-100的辅助下分散在异丙醇溶剂中,制备了可用于喷墨打印的石墨烯油墨。Lee等人<sup>[37]</sup>用N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>还原GO纳米片,滴加氨水调节pH值至10,以十二烷基硫酸钠(SDS)作为表面活性剂,水和二甘醇(体积比9:1)作为溶剂成功地制备了高度稳定的石墨烯油墨,并喷墨打印在聚酰亚胺薄膜上研究导电性。400℃烧结可有效去除油墨里过量的SDS,烧结后油墨膜的电导率可提高到121.95 S/m。

Lim等人<sup>[46]</sup>发现聚乙烯醇与氧化石墨混合能增强石墨片的剥离,提供稳定的喷墨打印,将DMF和水以体积比9:1混合作为溶剂制备出分散良好的RGO/聚乙烯醇油墨。Giardi团队<sup>[47-48]</sup>以GO作为填料,以丙烯酸树脂作为连结料基体制备了紫外光固化的导电油墨,研究发现在紫外辐射过程中,油墨中的GO可以在聚合物基体固化时被还原成石墨烯,且打印的图案具有导电性。该种油墨可应用于柔性和有机电子产品中。

虽然RGO的制备工艺已十分成熟,此导电相的导电油墨也已有很多应用,但是这种工艺对石墨的氧化引入了含氧官能团,打破了石墨烯的大 $\pi$ 共轭结构,产生缺陷,致使导电性下降,需要后续的还原过程恢复导电性,而还原过程中RGO片强烈的 $\pi$ - $\pi$ 堆叠会引起不可逆的团聚;并且因还原剂的选择和用量的差异可能导致对GO还原得不彻底,进而导致RGO存在一定的缺陷<sup>[49]</sup>。由此,研究人员还需集中力量研究如

何最大限度地恢复RGO的导电性,并解决石墨烯团聚的问题。

综上所述,关于石墨烯导电油墨的制备工艺研究主要集中于油墨导电相的制备,而大部分报道对连结料、溶剂等并没有明确说明,这很可能是由于涉及专利、商业机密等问题而不便提出。由此,研究人员仍需对连结料、溶剂和助剂的选择、配比等进行尝试,配制出各种不同的石墨烯导电油墨。

## 2.2 石墨烯导电油墨的机理研究

导电油墨属于填充型复合材料,其导电机理较为复杂,一般涉及导电通路的形成和通路形成后如何导电这两方面<sup>[50-51]</sup>。

1) 导电通路的形成关注的是导电填料与油墨体系导电性能的关系。当导电填料的浓度增加到某一临界值时,体系的电阻率产生突变,从绝缘体转变为导体,这就是渗流现象,该临界值称为渗流阈值。Miyasaka等人提出的复合材料热力学理论<sup>[52-53]</sup>可以很好地解释渗流现象,该理论认为聚合物基质与导电填料的界面效应对体系导电性能的影响最大。另外,导电填料和基质的特性、种类、填料的尺寸,结构及其在基质中的分散状况,与基质的界面效应以及复合材料加工工艺、温度和压力等<sup>[54]</sup>也会影响导电通路的形成。

2) 形成导电通路后如何导电涉及载流子的迁移过程,主要研究导电填料之间的界面问题,可以用渗流理论、隧道理论和场致发射理论来解释。渗流理论也称导电通道学说,该理论认为电子通过由导电填料相互连接形成的链的移动产生导电现象。渗流理论可用来说明电阻率与导电填料浓度的关系,它可从宏观角度解释复合材料的导电现象,不能说明导电的本质。油墨干燥固化之前,导电填料处于分散状态,填料间接触不稳定,无导电性。油墨干燥或固化后,溶剂的挥发和连结料的固化使油墨体积收缩,填料间形成无限网链结构,呈现导电性。渗流理论能解释导电填料在临界浓度处电阻率的突变现象<sup>[55]</sup>,但不能说明油墨在固化过程中如何从不导电变成导电,也无法解释基质的类型、厚度等因素对油墨导电性能的影响。

隧道理论认为相距很近的粒子上的电子在电场作用下通过热振动在填料间隙里跃迁造成材料导电,该理论以量子力学为基础研究电阻率与填料间隙的关系,隧道效应一般只发生在间隙很小(小于10 nm)的粒子之间,而间隙过大的导电粒子之间无电流传导,因此,隧道理论仅适用于在导电填料的某一浓度

范围内分析复合材料的导电行为,且与导电填料的浓度及复合体系的温度有关。隧道理论是从微观角度研究复合材料导电行为的有力依据,但该理论并不能分析导电粒子的几何尺寸变化及粒子大小与间隙宽度的相对比例对材料导电性能的影响。

场致发射理论是隧道理论的一种特殊情况,该理论认为当油墨中导电填料浓度较低、导电粒子间距较大时,粒子间的高强电场将产生发射电流,使电子越过间隙势垒跃迁到相邻的导电粒子上而导电。该理论受导电填料浓度和温度影响较小,应用范围广泛,且可以合理地解释复合材料导电性能的非欧姆特性。

研究认为<sup>[50]</sup>,导电油墨的导电性主要是这3种导电机理共同作用和相互竞争的结果,当导电填料浓度较低、外加电压较低时,填料间间隙较大,不易形成链状导电通路,因而隧道效应机理占主导作用;当导电填料浓度较低、外加电压较高时,场致发射机理起主要作用;当导电填料浓度较高时,填料间间隙较小,能形成链状导电通路,因而渗流机理起主要作用。总体而言,在实际情况中,填充型导电油墨的导电情况分为3种:导电填料相互接触形成导电通路;导电填料不连续接触,间距很小但未直接接触的填料间由于隧道效应形成电流通路;导电填料完全不接触,填料间绝缘层较厚,无法形成导电通路。

至今仍未有报道提到关于石墨烯导电油墨的导电机理,因此对于其导电机理的研究以及对更具普适性的导电理论的提出将会是未来研究的重要课题。

## 2.3 石墨烯导电油墨的应用

石墨烯导电油墨凭借喷墨打印技术必将在无线射频识别系统、智能包装、导电路径以及传感器等电子产品中应用广泛。目前报道出来的石墨烯导电油墨的应用领域主要包括电子器件和储能器件两大类。

### 2.3.1 石墨烯导电油墨在电子器件领域的应用

石墨烯导电油墨可以喷墨打印出的电子器件包括各类传感器,导电图案和线路,电极,场效应晶体管,薄膜晶体管等。Dua等人<sup>[45]</sup>将制备出的石墨烯油墨喷墨打印成薄膜,制备出的全有机蒸汽传感器能够可逆地和选择性地检测化学腐蚀性气体如 $\text{NO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 等。Sinar<sup>[56]</sup>报道了RGO导电油墨在生物传感器和生物电子电路中的潜在应用。Huang<sup>[4]</sup>采用GO油墨将各种高质量图像喷墨打印在不同的柔性基板上,包括纸张、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺。图案热还原后电导率较高,并且在严重弯曲循环后电导率保持不变。喷墨打印的石墨烯电路无论是在平面状态还是

弯曲状态下,都能使发光二极管发光。另外,制作的石墨烯过氧化氢传感器成本低,易大规模制造且在苛刻的实验条件下也方便使用。

Shin等人<sup>[57]</sup>通过肼蒸汽沉积,并在90℃条件下进行退火还原GO得到多层石墨烯片,首次证明了喷墨打印的石墨烯薄膜可应用于宽频射频识别天线的电极。该宽频偶极天线拥有500 MHz的带宽和96.7%的高传输功率,可用于信号接收设备。Kong<sup>[58]</sup>在柔性聚合物衬底上喷墨打印GO油墨,再利用红外光照约200℃还原制成石墨烯电极。随着温度的升高,石墨烯电极的电阻快速降低,其温度灵敏度与常规的负温度系数材料相似,但其响应时间快了一个数量级。这是因为喷墨打印的石墨烯电极体积小,瞬态传热所需热质量低。这一研究揭示了石墨烯油墨在温度传感器中的潜在用途。Gao等人<sup>[2]</sup>在柔性衬底上喷墨打印石墨烯导电油墨制备出具有高导电性的电极,印刷30次,在300℃下退火30 min后,印刷膜的电导率高达 $9.24 \times 10^3 \text{ S/m}$ 。这种制备PG和导电电极的有效方法有望在石墨烯柔性电子器件领域具有高潜力的应用。另外,Labroo<sup>[59]</sup>报道的生物传感器有望在卫生保健、医药、食品科学和环境监测领域得到广泛应用。此外,Shin等人<sup>[60]</sup>将GO油墨多次喷墨打印在聚偏氟乙烯的正反面,基底预先用低温氧等离子处理以调整其表面能,90℃真空下通过肼蒸汽和氨溶液还原GO薄膜制成了石墨烯电极,用铜带连接到放大器与声源最终制成了可用于扬声器的石墨烯声学驱动器。

Lim等人<sup>[46]</sup>利用RGO/聚乙烯醇油墨喷墨打印出复合电极应用在底部接触的并五苯场效应晶体管中,发现该复合电极相对于Au或PEDOT/PSS电极,场效应迁移率提高了约1个数量级。另外,由于该复合电极与塑料基底兼容,也成功制备了全有机柔性透明有机场效应晶体管。Torrisi等人<sup>[38]</sup>用石墨烯油墨打印出薄膜晶体管,其迁移率高达 $95 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。石墨烯浓度(0.11 mg/mL)较低,降低了喷墨打印的效率,且残留的溶剂也会影响印制电子的电导率,该问题有待进一步进行研究。Li<sup>[40]</sup>使用喷墨打印的石墨烯油墨作为通道,以打印的银作为源/漏电极,以涂覆有170 nm厚的 $\text{SiO}_2$ 的硅衬底作为栅极氧化层制备出薄膜晶体管。由于在测量范围内的狄拉克点的缺失,该薄膜晶体管的开/关电流比和场效应迁移率相对于<sup>[38]</sup>报道的石墨烯薄膜晶体管都要低,但该薄膜晶体管的内在不均匀性较小,这是未来更多应用的前提。

### 2.3.2 石墨烯导电油墨在储能器件中的应用

石墨烯导电油墨喷墨打印出的储能器件以超级

电容器居多,因为石墨烯具有较高的电导率和较大的比表面积,用于超级电容器时可以产生较高的比电容。Le团队<sup>[61]</sup>将质量分数为0.2%的GO油墨喷墨打印到Ti箔电流收集器上,在氮气中200℃热还原,然后制成一个超级电容器的原型装置,其比电容为132 F/g。后来,他们<sup>[62]</sup>在聚酰亚胺基底上的金属电流收集器上喷墨打印GO油墨,200℃下热退火制成电极,再组装成超级电容器,注入电解液后热封成形。超级电容器的比电容为192 F/g,且在不同程度的弯曲后,电容保持非常好,较前期工作<sup>[61]</sup>性能有所提升。

Xu等人<sup>[63]</sup>喷墨打印石墨烯/聚苯胺油墨制成复合薄膜电极。喷墨打印能控制油墨膜的厚度、图案的位置和电导率等,使用薄膜电极制作的超级电容器的最大比电容达到82 F/g,循环寿命超过1000次。聚苯胺易碎,且机械强度低,导致循环稳定性差,这是聚苯胺作为超级电容器电极的一大缺点。将石墨烯和聚苯胺结合在一起制备油墨时,石墨烯可以形成一个稳定、潜在的导电网络以克服聚苯胺的缺点,有望提高电容和稳定性。在油墨配制过程中加入的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)可能限制超级电容器的有效充放电,该问题有待进一步研究。

Li等人<sup>[40]</sup>制备出微型超级电容器,他们先打印银纳米颗粒作为电流收集器,再将石墨烯油墨打印到指针部位作为电极。由于银电流收集器的多孔性和纳米颗粒微型结构,在100 mV/s的扫描速率下它本身就有0.19 mF/cm<sup>2</sup>的电容,打印8层石墨烯油墨后,电容增加了约3倍(0.59 mF/cm<sup>2</sup>),且在较低的扫描速率下,电容甚至更高(在10 mV/s下0.82 mF/cm<sup>2</sup>)。这是由于油墨退火后,石墨烯片从表面突起充分利用了石墨烯巨大的比表面积导致微型超级电容器性能的提升。该柔性石墨烯微型超级电容器不仅有较高的比电容,而且响应频率高,因此在未来的商业应用中前景广阔。

由此可见,目前石墨烯导电油墨的应用研究主要集中于各类电子器件,而在储能器件中的应用研究报道不多。就石墨烯材料本身而言,石墨烯在锂离子电池、太阳能电池、燃料电池等方面的应用还是较为成熟的<sup>[64]</sup>。如何将石墨烯导电油墨也应用到上述储能器件中仍是今后的研究重点。石墨原料量多价廉,且化学法制备的石墨烯成本较低。石墨烯比表面积大、导电性和导热性良好,在储能材料方面潜力无限。在喷墨打印石墨烯导电油墨制备超级电容器的研究中,理论上,油墨中的石墨烯片层叠加形成的大孔径有利于电解液的扩散,保证良好的功率特性,而且石墨烯的比表面积大决定了其具有较高的能量密度。在实际

情况中,由于油墨中必不可少的会加入连结料、溶剂和助剂,会对超级电容器的比电容造成影响。在其他印制电子中也同样存在这种问题,因此如何降低油墨的这些成分对石墨烯导电相的影响也是重要课题。

### 3 结语

导电油墨通过喷墨打印在承印物上经过处理最终承担导电路径、导体、电阻等各种功能,这就对油墨导电相的选择、油墨的配制、印前印后处理提出了要求。文中对目前石墨烯的制备方法以及石墨烯导电油墨的制备及应用进行了综述,提出以下研究关键:RGO导电油墨的氧化还原过程可以有效地使不可溶的石墨粉在水中变得可加工,同时氧化过程引入了含氧官能团导致GO几乎绝缘,后续的还原过程可以恢复导电性,但会造成RGO不可逆的团聚,而且相对于结构未受破坏的PG而言,RGO的导电性还是略逊一筹,如何提高RGO的导电性仍是研究的热点。液相剥离石墨制备PG对溶剂的选择很苛刻,大多数情况下需要稳定剂或表面活性剂使石墨烯稳定分散,这些辅助成分的加入会对油墨的导电性产生影响,如何将这种影响降至最低也是一种挑战。同时,选择和开发合适的连结料、溶剂和助剂对配制石墨烯导电油墨也很重要,且对石墨烯导电油墨的导电机理的研究也需开展起来。在印制电子的量产过程中,既要保证油墨的导电性和稳定性,又要保证印制产品的综合性能,所以对于石墨烯导电油墨及其应用的探索也将不断深入,导电油墨较大的市场前景必将为石墨烯导电油墨开辟出一片新天地。

### 参考文献:

- [1] KAMYSHNY A, MAGDASSI S. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics[J]. *Small*, 2014, 10(17): 3515—3535.
- [2] GAO Ya-hui, SHI Wen, WANG Wu-cong, et al. Inkjet Printing Patterns of Highly Conductive Pristine Graphene on Flexible Substrates[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 16777—16784.
- [3] KIM K, AHN SI, CHOI KC. Simultaneous Synthesis and Patterning of Graphene Electrodes by Reactive Inkjet Printing[J]. *Carbon*, 2014, 66: 172—177.
- [4] HUANG Lu, HUANG Yi, LIANG Jia-jie, et al. Graphene-based Conducting Inks for Direct Inkjet Printing of Flexible Conductive Patterns and Their Applications in Electric Circuits and Chemical Sensors[J]. *Nano Research*, 2011, 4(7): 675—684.

- [5] HU Xu-wei, LI Lu-hai, ZHAO Sheng-min, et al. Conductive Ink and Applications in Printing Antenna of RFID Tag[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 287-290: 577—581.
- [6] 姜皎洁, 刘文涛, 黄灵阁, 等. 线射频识别技术用导电油墨的研究[J]. *材料导报*, 2015, 29(1): 121—136.  
JIANG Jiao-jie, LIU Wen-tao, HUANG Ling-ge, et al. State-of-the-art of the Studies on Conductive Ink for Radio Frequency Identification Antenna[J]. *Materials Review*, 2015, 29(1): 121—136.
- [7] LI Lu-hai, FANG Yi, XIN Zhi-qing, et al. Investigation on Intelligent Packaging and Conductive Ink[C]// *Proceedings of the 2009 2nd International Conference on Biomedical Engineering and Informatics*, Tianjin, 2009: 1—3.
- [8] SRIDHAR A, DIJK D J V, AKKERMAN R. Inkjet Printing and Adhesion Characterisation of Conductive Tracks on a Commercial Printed Circuit Board Material[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 4633—4637.
- [9] 何为, 杨颖, 王守绪. 导电油墨制备技术及应用进展[J]. *材料导报*, 2015, 23(21): 30—33.  
HE Wei, YANG Ying, WANG Shou-xu, et al. The Preparation of Conductive Ink and Application Progress[J]. *Materials Review*, 2009, 23(21): 30—33.
- [10] KIM S, COOK B, LE T, et al. Inkjet-printed Antennas, Sensors and Circuits on Paper Substrate[J]. *IET Microwaves, Antennas & Propagation*, 2013, 7(10): 858—868.
- [11] JANG S, SEO Y, CHOI J, et al. Sintering of Inkjet Printed Copper Nanoparticles for Flexible Electronics[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62: 258—261.
- [12] DANG Rui, SONG Ling-ling, DONG Wen-jun, et al. Synthesis and Self-Assembly of Large-Area Cu Nanosheets and Their Application as an Aqueous Conductive Ink on Flexible Electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 622—629.
- [13] 张志良, 张兴业, 辛智青, 等. 银纳米粒子的合成及其在喷墨打印电路中的应用[J]. *化学通报*, 2011, 74(10): 874—880.  
ZHANG Zhi-liang, ZHANG Xing-ye, XIN Zhi-qing, et al. Synthesis of Silver Nanoparticles and Its Application in the Ink-jet Printing Electrocircuits[J]. *Chemistry*, 2011, 74(10): 874—880.
- [14] TOBJ RK D, STERBACKA R. Paper Electronics[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 1935—1961.
- [15] NOVOSELOV KS, GEIM AK, MOROZOW SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306: 666—669.
- [16] 韩同伟, 贺鹏飞, 骆英, 等. 石墨烯力学性能研究进展[J]. *力学进展*, 2011, 5, 41(3): 279—293.  
HAN Tong-wei, HE Peng-fei, LUO Ying, et al. Research Progress in the Mechanical Properties of Graphene[J]. *Advances in Mechanics*, 2011, 41(3): 279—293.
- [17] KARTHICK R, BRINDHA M, SELVARAJ M, et al. Stable Colloidal Dispersion of Functionalized Reduced Graphene Oxide in Aqueous Medium for Transparent Conductive Film[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 406: 69—74.
- [18] QIN Meng-meng, JI Wei, FENG Yi-yu, et al. Transparent Conductive Graphene Films Prepared by Hydroiodic Acid and Thermal Reduction[J]. *Chinese Physics B*, 2014, 23(2): 028103.
- [19] 张利华, 杨云雪, 关毅. 石墨烯基材料在超级电容器中的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(10): 26—32.  
ZHANG Li-hua, YANG Yun-xue, GUAN Yi. Application Research Progress of Graphene Based Materials in Supercapacitor[J]. *Materials Review*, 2012, 26(10): 26—32.
- [20] LIU Chen-guang, YU Zhen-ning, NEFF David, et al. Graphene-based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density[J]. *Nano Letters*, 2010, 10: 4863—4868.
- [21] YU Yan, WADA H, INOUE JI, et al. Inkjet Printing of Graphene Nanoribbons for Organic Field-effect Transistors[J]. *Applied Physics Express*, 2011, 4(11): 115101.
- [22] 高源, 陈国华. 聚合物/石墨烯复合材料制备研究新进展及其产业化现状[J]. *高分子学报*, 2014, 10: 1314—1327.  
GAO Yuan, CHEN Guo-hua. Recent Progress in Preparation Method of the Polymer/Graphene Composites and Its Industrialization Status[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014, 10: 1314—1327.
- [23] JIANG Lei, SHEN Xiao-Ping, Wu Ji-li, et al. Preparation and Characterization of Graphene/Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118: 275—279.
- [24] 李金焕, 陆建辉, 王玉丰, 等. 导电油墨及纳米导电粒子在其中的应用研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2014, 33(5): 12—16.  
LI Jin-huan, LU Jian-hui, WANG Yu-feng, et al. Research Development of Conductive Inks and Nanoparticles Applied in Conductive Inks[J]. *Electronic Components and Materials*, 2014, 33(5): 12—16.
- [25] 朱宏伟, 徐志平, 谢丹, 等. 石墨烯——结构、制备方法与性能表征[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.  
ZHU Hong-wei, XU Zhi-ping, XIE Dan, et al. Graphene——Structure, Preparation Methods and Performance characterization[M]. Beijing: Tsinghua University Publishing House, 2011.
- [26] COMPTON OC, NGUYEN SB T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-based Materials[J]. *Small*, 2010, 6(6): 711—723.
- [27] HUMMERS WS, OFFEMAN RE. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80

- (6):1339.
- [28] PARK S, AN J, POTTS JR, et al. Hydrazine-reduction of Graphite-and Graphene Oxide[J]. Carbon, 2011, 49 (9) : 3019—3023.
- [29] CHUA CK, PUMERA M. Reduction of Graphene Oxide with Substituted Borohydrides[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 1892—1898.
- [30] WANG Yan, SHI Zi-Xing, YIN Jie. Facile Synthesis of Soluble Graphene via a Green Reduction of Graphene Oxide in Tea Solution and Its Biocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3: 1127—1133.
- [31] FERNA NDEZ-MERINO MJ, GUARDIA L, PAREDES JI, et al. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 114: 6426—6432.
- [32] HE Da-fang, SHEN Li-ming, ZHANG Xiao-yan, et al. An Efficient and Eco-friendly Solution-chemical Route for Preparation of Ultrastable Reduced Graphene Oxide Suspensions [J]. AIChE Journal, Inorganic Materials: Synthesis and Processing, 2014, 8(60): 2757—2764.
- [33] ZANGMEISTER CD. Preparation and Evaluation of Graphite Oxide Reduced at 220 °C [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 5625—5629.
- [34] GONG Cheng, ACIK M, ABOLFATH RM, et al. Graphitization of Graphene Oxide with Ethanol during Thermal Reduction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116: 9969—9979.
- [35] SINAR D, KNOPF GK, NIKUMB S, et al. Laser Micromachining of Oxygen Reduced Graphene-oxide Films[C]// Proc. SPIE 8973, Micromachining and Microfabrication Process Technology XIX, San Francisco, 2014.
- [36] SINAR D, KNOPF GK, NIKUMB S. Laser Assisted Reduction of Printed GO Films and Traces[C]// Proceedings of the 14th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Toronto, 2014: 549—553.
- [37] LEE CL, CHEN CH, CHEN CW. Graphene Nanosheets as Ink Particles for Inkjet Printing on Flexible Board[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 296—302.
- [38] TORRISI F, HASAN T, WU Wei-ping et al. Inkjet-Printed Graphene Electronics[J]. ACS Nano, 2012, 6 (4) : 2992—3006.
- [39] HERNANDEZ Y, NICOLOSI V, LOTYA M, et al. High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3: 563—568.
- [40] LI Jian-tong, YE Fei, VAZIRI Sam, et al. Efficient Inkjet Printing of Graphene[J]. Advanced Materials, 2013, 25: 3985—3992.
- [41] LIANG YT, HERSAM MC. Highly Concentrated Graphene Solutions Via Polymer Enhanced Solvent Exfoliation and Iterative Solvent Exchange[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(50): 17661—17663.
- [42] LI Jian-tong, YE Fei, VAZIRI Sam, et al. A Simple Route Towards High-concentration Surfactant-free Graphene Dispersions[J]. Carbon, 2012, 50: 3092—3116.
- [43] SECOR EB, PRABHUMIRASHI PL, PUNTAMBEKAR K, et al. Inkjet Printing of High Conductivity, Flexible Graphene Patterns[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4: 1347—1351.
- [44] AKBARI M, SYDANHEIMO L, JUUTI J, et al. Characterization of Graphene-based Inkjet Printed Samples on Flexible Substrate for Wireless Sensing Applications[C]// Proceedings of the 2014 IEEE RFID Technology and Applications Conference (RFID-TA), Tampere, 2014: 135—139.
- [45] DUA V, SURWADE SP, AMMU S, et al. All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49: 2154—2157.
- [46] LIM S, KANG B, KWAK D, et al. Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide/Poly (Vinyl Alcohol) Composite Electrodes for Flexible Transparent Organic Field-Effect Transistors[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116: 7520—7525.
- [47] GIARDI R, PORRO S, CHIOLERIO A, et al. Inkjet Printed Acrylic Formulations Based on UV-reduced Graphene Oxide Nanocomposites[J]. Journal of Material Science, 2013, 48: 1249—1255.
- [48] PORRO S, GIARDI R, CHIOLERIO A. Real-time Monitoring of Graphene Oxide Reduction in Acrylic Printable Composite Inks[J]. Applied Physics A, 2014, 117: 1289—1293.
- [49] WANG Shuai, ANG PK, WANG Zi-qian, et al. High Mobility, Printable, and Solution-Processed Graphene Electronics[J]. Nano Letters, 2010, 10: 92—98.
- [50] 卢金荣, 吴大军, 陈国华. 聚合物基导电复合材料几种导电理论的评述[J]. 塑料, 2004, 33(5): 43—47.
- LU Jin-rong, WU Da-jun, CHEN Guo-hua. Commentary on Several Conduction Mechanisms of the Conductive Polymer Composites[J]. Plastics, 2004, 33(5): 43—47.
- [51] 叶明泉, 贺丽丽, 韩爱军. 填充复合型导电高分子材料导电机理及导电性能影响因素研究概况[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 13—15.
- YE Ming-quan, HE Li-li, HAN Ai-jun. Conductivity Mechanism and Electrical Properties' Influence Factors of Filling Conductive Polymer Composite Materials[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(11): 13—15.
- [52] 章明秋, 孙丽菊. 导电性高分子复合材料[J]. 工程塑料应用, 1991, 19(2): 50—57.
- ZHANG Ming-qiu, SUN Li-ju. Electroconductive Polymer Composites[J]. Engineering Plastics Application, 1991, 19

- curity ink[S].
- [18] 王莹. 铕铽有机配合物的制备与金属离子掺杂及荧光性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2014.
- WANG Ying. Preparation and Metal Ions Doping of Eurpium and Terbium Organic Complexes and Their Luminescence Properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [19] RITTER Benjamin, KRSHL Thoralf, RURACK Knut et al. Nanoscale  $\text{CaF}_2$  Doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  through Fluorolytic Sol-gel Synthesis[J]. J Mater Chem C, 2014(2): 8607—8613.
- [20] 钟泽辉, 卞喻, 徐军, 等. 以改性丙烯酸酯乳液为连接料的水性油墨的制备[J]. 包装工程, 2013, 34(21): 95—99.
- ZHONG Ze-hui, BIAN Yu, XU Jun, et al. Preparation of Water-based Ink Based on Modified Acrylic Emulsion[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(21): 95—99.
- [21] 汪焕心. 概述在塑料凹印中如何控制油墨的印刷粘度问题[J]. 广东印刷, 2009(1): 39—40.
- WANG Huan-xin. Overview of How to Control the Plastic Gravure Printing Ink Viscosity Problem[J]. Guangdong Print, 2009(1): 39—40.
- [22] 秦承红, 宁元元, 白春燕, 等. 影响柔性版印刷水基油墨粘度的因素分析[J]. 包装工程, 2009, 30(2): 87—89.
- QIN Cheng-hong, NING Yuan-yuan, BAI Chun-yan, et al. Analysis of Factors Influencing the Viscosity of Flexographic Water-based ink[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(2): 87—89.
- [23] 康启来. 油墨细度与印刷品质量[J]. 印刷世界, 2002(2): 11.
- KANG Qi-lai. Ink Fineness and Print Quality[J]. Print World, 2002, 2: 11.
- [24] 陈跃涛, 魏先福, 黄蓓青, 等. 塑料水性凹印油墨附着性能的研究[J]. 信息记录材料, 2008(2): 22—25.
- CHEN Yue-tao, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Plastic Gravure Ink Adhesion Properties[J]. Information Recording Material, 2008(2): 22—25.
- [25] 杨国涛, 曾庆光, 张梅, 等.  $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂  $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$  红色荧光粉的制备与表征[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(10): 2605—2610.
- YANG Guo-tao, ZENG Qing-guang, ZHANG Mei, et al. Preparation and Characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$  Red Phosphor[J]. J Syn Cryst, 2014, 43(10): 2605—2610.

(上接第23页)

(2): 50—57.

- [53] MIYASAKA K. Conductive Mechanism of Conductive Composites[J]. International Polymer Science and Technology, 1986, 13: 41.
- [54] ZOU Jun-feng, YU Zhong-zhen, PAN Yu-xun, et al. Conductive Mechanism of Polymer/Graphite Conducting Composites with Low Percolation Threshold[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2002, 40: 954—963.
- [55] 汤浩, 陈欣方, 罗云霞. 复合型导电高分子材料导电机理研究及电阻率计算[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(2): 1—7.
- TANG Hao, CHEN Xin-fang, LUO Yun-xia. Conductivity Mechanism Study and Electrical Resistivity Calculation of Carbon Black Filled Polymers[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1996, 12(2): 1—7.
- [56] SINAR D, KNOPF GK, NIKUMB S. Graphene-based Inkjet Printing of Flexible Bioelectronic Circuits and Sensors[C]// Proc. SPIE 8612, Micromachining and Microfabrication Process Technology XVIII, San Francisco, California, 2013.
- [57] SHIN KY, HONG JY, JANG J. Micropatterning of Graphene Sheets by Inkjet Printing and Its Wideband Dipole-Antenna Application[J]. Advanced Materials, 2011, 23: 2113—2118.
- [58] KONG D, LE LT, LI Y, et al. Temperature Dependent Electrical Properties of Graphene Inkjet-Printed on Flexible Materials[J]. Langmuir, 2012, 28: 13467—13472.
- [59] PRATIMA Labroo, YUE Cui. Graphene Nano-ink Biosensor Arrays on A Microfluidic Paper for Multiplexed Detection of Metabolites[J]. Analytica Chimica Acta 813, 2014: 90—96.
- [60] SHIN KY, HONG JY, JANG J. Flexible and Transparent Graphene Films as Acoustic Actuator Electrodes Using Inkjet Printing[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 8527—8529.
- [61] LE LT, ERVIN MH, QIU Hong-wei, et al. Graphene Supercapacitor Electrodes Fabricated by Inkjet Printing and Thermal Reduction of Graphene Oxide[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13: 355—358.
- [62] ERVIN MH, LE LT, LEE WY. Inkjet Printed Flexible Graphene-Based Supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2014, 147: 610—616.
- [63] XU Yan-fei, HENNIG I, FREYBERG D, et al. Inkjet-printed Energy Storage Device Using Graphene/Polyaniline Inks[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 483—488.
- [64] GRANDE L, CHUNDI VT, WEI D, et al. Graphene for Energy Harvesting/Storage Devices and Printed Electronics[J]. Partic-uology, 2012, 10: 1—8.