

纳米银导电油墨的制备研究与包装应用概论

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.05.009

吴若梅 常子贡 周雨松
陈振钊 王丽萍 曹锦
蒋海云

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 纳米导电油墨具有独特的物理及化学性质, 而导电填料则决定导电油墨的性能。概述了纳米导电油墨的组成、分类及特点, 主要论述了纳米银的特性, 相较于其他填料, 纳米银具备良好的导电性、导热性、纳米光学性、高比表面积等特性, 因而纳米银作为导电填料成为了制备导电油墨的首选; 进一步阐述了纳米银的制备方法以及纳米银导电油墨的配方设计及制备工艺, 通过不同的研究分析了纳米银导电油墨性能的影响因素, 以及纳米银导电油墨在不同包装应用的发展趋势, 并对其应用研究提出了建议。

关键词: 纳米银; 导电油墨; 制备方法; 包装应用

中图分类号: TB383; TS802.3 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2019)05-0060-08

引文格式: 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.

0 引言

随着科技的不断发展, 学者们对电子领域的研究日益深入, 电子产品逐渐趋向于柔性化、多功能化, 大面积生产的印刷电子产品进入人们的视野。印刷电子技术通常利用导电聚合物及纳米金属墨水制成电路, 即将传统印刷技术与电子技术合二为一, 把传统的印刷技术应用到现代电子制造领域当中。区别于传统的硅基微电子技术, 印刷电子技术制作成本低廉、绿色环保, 可以被广泛应用于光伏、晶体管、显示器、电池、天线和传感器等领域。

导电油墨作为制备印刷电子产品的关键材料, 不仅要求其自身具备良好的导电性、导热性、光学特性, 还要具有一定的黏度、质地轻、弹性好等特点。因此, 具备高导电性、易油墨化、纳米效应的银纳米颗粒成为印刷导电油墨的首选。

1 纳米导电油墨的分类

纳米导电油墨 (nanomaterials-based conductive ink) 作为一种新型多功能印刷油墨, 区别于传统的导电油墨, 在其制作过程中添加了纳米级的导电颗粒, 且纳米级颗粒易油墨化、具有纳米效应、能够均匀稳定地分散于溶剂中, 因而制得的油墨具备超高导电性能, 在包装领域的应用更广泛^[1-2]。根据纳米导电颗粒种类的不同, 将纳米导电油墨分为碳系 (如: 石墨烯、碳纳米管 (carbonnanotubes, CNTs))、铜系、银系三大类。

1.1 碳系纳米导电油墨

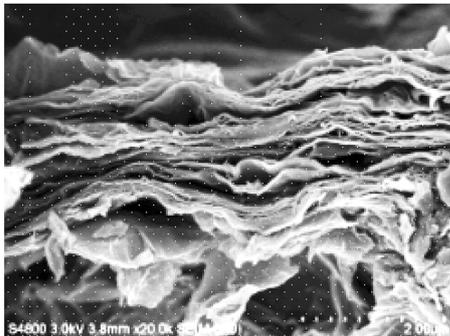
碳系纳米导电油墨在制作过程中添加的导电颗粒主要包括石墨烯和 CNTs。石墨烯因其内部独特的单层碳原子结构^[3-4] (见图 1a), 使其具备高韧性、高模量 (可达 0.25 Pa)、高导热性等特性, 较纯且

收稿日期: 2019-04-12

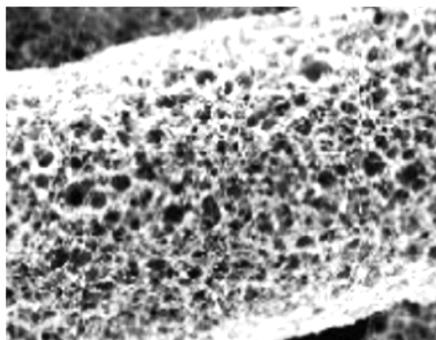
基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2019JJ60057), 湖南省大学生研创基金资助项目 (201811535006), 全国包装广告研究基地基金资助项目 (17JDXMA01, 17JDXMB08)

作者简介: 吴若梅 (1968-), 女, 湖南涟源人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为新材料的研发及包装应用, E-mail: 476844203@qq.com

没有缺陷的石墨烯的导热系数可达 $5\,300\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 熔点可达 $5\,000\text{ K}$ 左右^[5]。但石墨烯材料存在两个明显的不足: 一是石墨烯的制备工艺较复杂; 二是石墨烯能随食物链传递, 一旦被生物体摄入, 石墨烯会切开生物体细胞并破坏其内容物。CNTs 是一种管状碳分子 (见图 1b), CNTs 长径比可达 $1\,000$ 以上, 易于相互搭接, 形成导电通路, 因而 CNTs 具备高导电率。但 CNTs 的分离和分散仍存在一定困难^[6]。



a) 石墨烯



b) 碳纳米管

图 1 碳系纳米材料微观形貌

Fig. 1 Microscale morphology of carbon nanomaterials

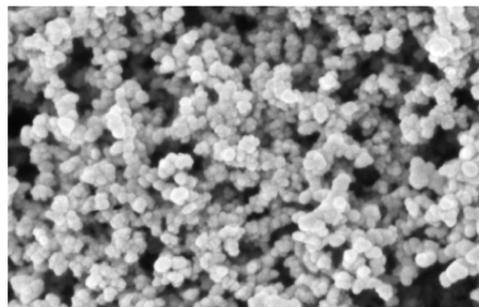
1.2 铜系纳米导电油墨

铜系纳米导电油墨具备价格低廉、原料易得、导电性良好等优点, 但铜系纳米导电油墨存在一个不足之处: 铜的化学性质较活泼, 特别是在微粒形貌时, 其与空气接触后易氧化, 从而使油墨的导电性能下降, 不利于大批量生产和使用^[7]。

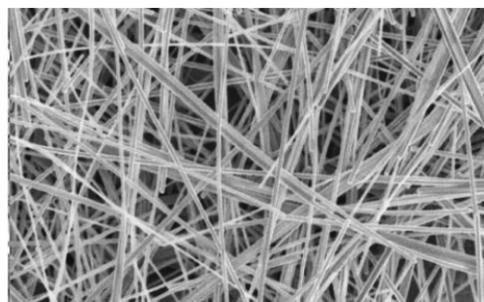
1.3 纳米银导电油墨

相较于上述材料, 纳米银在电学特性、光学特性、热学特性方面具有明显的优势: 1) 电学特性, 在众多金属之中, 金属银具有最优的导电性, 纳米尺度下, 其导电性进一步增强; 2) 光学特性, 纳米银自身的量子尺寸效应、表面效应决定着其光学特性, 对于宽频带具备较强吸收性; 3) 热学特性, 纳米银具

备低熔点、低烧结温度等特点, 金属银的熔点在 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 而纳米银的熔点可达 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此人们对纳米级导电填料研究的中心转移到了银纳米材料上。不同样貌、大小的银纳米材料, 它们自身的物理、化学等性能会有很大的不同。根据银纳米材料不同的微观形貌, 可将其分为四类: 零维纳米结构、一维纳米结构、二维纳米结构、三维纳米结构。零维结构包括银纳米颗粒^[8] (见图 2a)、原子团簇等; 一维结构包括银纳米线^[9] (见图 2b)、银纳米管、银纳米棒等, 它们都具有较高长径比; 二维结构包括银纳米片、银纳米三菱柱、银纳米六角片等, 它们都具有类似片状的形貌^[10]; 三维纳米结构包括纳米立方体等, 其具有类似块状的形貌。



a) 银纳米颗粒



b) 银纳米线

图 2 银纳米材料的微观形貌

Fig. 2 Microscale morphology of silver nanomaterials

纳米银作为金属银的一种特殊形态, 由于其自身尺寸较小、比表面积较大, 因而使纳米银的活性、渗透性增强, 此外纳米银还具有量子尺寸效应、抗紫外线、高强度和高韧性、良好的导电性和光学特性等特点。良好的光学性能由银颗粒表面的跃迁或共振决定, 所谓表面等离子共振指的是在光照条件下, 伴随着光线的变化, 变化的电场驱动金属表面的电子发生同相谐振^[11]。Xia Y. 等^[12]合成了一种银纳米束, 研究了银纳米束的电阻率和电流传输能力; 研究结果表明, 纳米银的导电性能随着自身粒径的增长不断地

提高。相关研究发现,纳米银的性质由自身内部结构和外在因素共同决定,这些特征致使纳米银在生物医学^[13]、光学作用^[14]、催化作用、抗菌^[15]、纳米复合材料^[16]等研究领域有着广泛的应用。

2 纳米银导电油墨的制备

近年来,纳米银导电油墨已成为印刷电子中不可或缺的一类。纳米银导电油墨凭借自身良好的导电性、稳定性、适中的价格,成为国内外学者的研究热点。在纳米银导电油墨的制备过程中,具有良好分散性、较小粒子尺寸的纳米银对制备工艺有较大影响,因此,国内外研究者对纳米银的制备进行了大量的研究。

2.1 纳米银的制备方法

制备纳米银的方法多种多样,如模板法、晶种法、水热法、微波法、光化学还原法、多元醇法等。虽然制备方法较多,但在实验过程中,不同的试剂、工艺及实验条件,所制备纳米银的形状、大小各不相同,因而其均匀性、导电性、稳定性等性能亦有差异。为了更好解决制备纳米银过程中出现的操作复杂、造价高、产物性能不稳定、污染环境等一系列的问题,国内外研究者仍需对纳米银的制备工艺进行探讨、改进,使纳米银有更加广泛的应用空间。

模板法是将具有纳米结构、形状容易控制、价廉易得的材料作为模板,通过物理或化学的方法将纳米银沉积到模板孔中,通过纳米孔道的限制作用使纳米银生长成所需的形貌。模板法不论是在液相中或是气相中发生的化学反应,其反应都是在有效控制的区域内进行的,这就是其与普通方法之间最大的差异^[17-19]。

晶种法多用于制备不同长径比的纳米银, Sun Y. G. 等^[20]以银为晶种合成了长度约 50 μm 、直径达 30~40 nm 的纳米银线; M. Tsuji 等^[21]以铂为晶种合成了直径达 30~50 nm 的纳米银线; Wang Z. H. 等^[22]用 AgCl 作晶体合成了纳米银。

水热法是指在一个密封优良的压力容器中,以水为反应介质,粉体经溶解再结晶制备所需材料的方法。水热法制得的颗粒具有不易团聚、晶型优良、可有效控制形状、原料易得、利于环境净化等优点。罗超等^[23]利用溶液中 Cl^- 与 Ag^+ 生成 AgCl 沉淀,再使 AgCl 沉淀缓慢释放出低浓度的 Ag^+ ,游离的 Ag^+ 被还原成核,在水热条件下晶核逐渐生长成纳米银颗粒。

微波法是在微波辐射下,将硝酸银溶液中的银离

子与聚乙烯吡咯烷酮结合制备纳米银,再利用干燥剂进行灭菌的方法。该方法具有极强的微波穿透力、工艺操作简便、促进成核等优点,而且加热均匀、对环境的污染小、清洁效率高^[24]。

光化学还原法是从银氨溶液中获得所需的物质,制备粒径分布窄小、分散性优良的纳米银。S. Kundu 等^[25]以聚乙烯醇为模板制备出长度为 10~20 μm 、直径在 135 nm 左右的纳米银线。

多元醇法是在高温下,从硝酸银 (AgNO_3) 溶液中还原 Ag^+ ,使用聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP) 等试剂制取纳米银。相比于模板法等,多元醇法操作简单、耗时短、反应环境友好、原料易得、PVP 使用量少、可制出高纯度的纳米银。多元醇法的实验流程是先利用油浴锅,在高温下加热乙二醇使之反应生成乙醛,然后向其加入所需的 AgNO_3 溶液以及 PVP 粉末,继续加热,并在机械搅拌作用下将 AgNO_3 溶液中的 Ag^+ 还原,制取纳米银,再分别用丙酮 (CH_3COCH_3)、去离子水、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 洗涤产物,最后利用台式高速离心机对制备的纳米银进行分离。多元醇还原法最早由 F. Fievet 等提出,是用来合成胶体颗粒^[26],研究过程中以乙二醇为还原剂、 AgNO_3 作为前驱体、PVP 为结构导向剂进行实验。之后 Xia Y. 等^[12]以液相法大规模合成了直径为 30~50 nm 的均匀纳米银线。近年来,研究人员对多元醇还原法制备纳米银做了大量实验,并对前人所做实验及其实验数据进行分析,通过改变实验条件 (PVP 的用量、加热的温度、 AgNO_3 的用量等),制备出不同规格的高质量纳米银。

2.2 纳米银导电油墨的配方设计及制备工艺

2.2.1 纳米银导电油墨的配方设计

导电油墨通常由导电填料、黏合剂、添加剂、溶剂组成。油墨的构成决定其自身的性能,因此在制备不同类型的纳米银导电油墨时,须设计不同的组分配比。

① UV 型纳米银导电油墨组分:以质量分数(下同)为 8.0% 的环氧丙烯酸酯和 12.0% 的纳米纤维素作为预聚物,以 10% 的新戊二醇丙烯酸酯和 10% 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯作为稀释单体,以 18.0% 的自制球形纳米银粉和 42.0% 的自制片形纳米银粉作导电填料^[2,27]。

② 水性纳米银导电油墨组分:以水性聚氨酯与聚丙烯酸酯(质量比为 6:4)作连络剂,以 60.0%~66.7% 的纳米银作导电填料,以乙醇、乙酸乙

酯作溶剂;或调整纳米银所占比例,以25.0%的水性聚氨酯/聚丙烯酸酯作为连结剂,以40.0%~51.0%的纳米银作导电填料,相对而言,纳米银含量较高^[28]。

③免树脂纳米银导电油墨组分:以61.0%~74.7%的纳米银颗粒作导电填料,25.0%~38.7%的溶剂和0.3%~1.0%的助剂^[29]。

④石墨烯改性的纳米银水性导电油墨组分:纳米银、石墨烯改性助剂、硝化纤维素、十六烷基三甲基氯化铵、有机改性聚二甲基硅氧烷、分散剂、润湿剂、有机溶剂^[30]。

2.2.2 纳米银导电油墨的制备工艺

国内外的研究人员对纳米银导电油墨的制备进行了大量研究,如A. Kosmala等^[31]利用高强度超声辅助的方法,在聚合体系中引入三段聚合物Pluronic F127,以使制备的纳米银(粒径约为50 nm)能够均匀分散于体系中,通过优化聚合物含量以及超声时间等因素,制备水相分散导电油墨。该方法可得到分散性良好的纳米银分散液,且超声时间短、聚合物用量少、节约成本。T. A. Bibin等^[32]利用一个不稳定配位体和功能离子配位体构成的配位基壳将纳米银粒子保护起来,以制备纳米银导电油墨。该方法工艺流程简单,可以有效保护纳米银的稳定性、导电性,使制备的油墨具有优良的性能。Zhang Q.等^[33]采用己二酰肼和葡萄糖还原硝酸银-聚甲基吡咯烷酮复合物来制备纳米银导电油墨。该方法在操作过程中造价低、耗量少,在室温下即可进行,所制得的油墨具备高导电性。Chen C. N.等^[34]在十二酸或十八酸存在下,采用肼还原的方法分别制备了有机基团包覆的纳米银粒子($\text{Ag-C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2$ 和 $\text{Ag-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2$),喷墨印刷之后继续在肼溶液中处理1 h,以获得所需的导电油墨。该方法在操作过程中,有机基团可以有效保护纳米银粒子,室温下即可反应,制得的纳米银导电油墨具有电阻率低、导电性能优良等特点。

纳米银导电油墨制备过程大体分为以下步骤:称取原料、预分散、研磨、再分散。以下介绍4种常见的导电油墨制备工艺。

①UV型纳米银导电油墨。该导电油墨采用UV光固化干燥方式,由预聚物主体树脂、导电填料、光引发剂、活性单体以及各种功能助剂研磨而成。光引发剂是关键部分,当UV油墨受到紫外光照射后,光引发剂分解成碎片,引发预聚物发生固化反应,使油墨干燥成膜。为进一步改善及提升油墨的性能,

向油墨中加入一系列助剂(如:导电剂、分散剂等),再进行分散,使油墨混合均匀,得到性能优良的UV型纳米银导电油墨^[2,27]。

②印制电路板(printed circuit board, PCB)纳米银导电油墨。PCB纳米银导电油墨一般采用金属有机/无机化合物将硝酸银中的银离子还原成纳米粒子制取,或以纳米金属悬浮液制备纳米银油墨。尽管喷墨印制工艺已部分成功地应用于一些电子产品,但导电油墨本身存在一些缺陷,个别技术难题仍未解决。英国研究人员指出,油墨电阻比传统电路板的铜丝大,无法高效地传输强电流,还不能用油墨制出与硅芯片同样密集的电路,因此由导电油墨组成的智能产品的体积就会显著增大^[35]。

③无线射频识别(radio frequency identification, RFID)纳米银导电油墨。将适量溶剂分别与热塑性树脂、热固性树脂混合,利用行星式脱泡搅拌机将纳米银与树脂溶液混合,使其分散均匀,制备RFID纳米银导电油墨^[36]。

④水性纳米银导电油墨。根据设计配方选择质量分数为25%~35%的水性聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液,分别加入不同含量的纳米银,磁力搅拌一段时间后进行超声分散,所得物在50℃真空干燥得到水性纳米银导电油墨^[28]。

2.3 纳米银导电油墨性能的影响因素

通过研究对比,可以发现纳米银导电油墨的导电性能等取决于导电填料(纳米银)的含量、烧结温度、印刷墨层厚度等因素。

2.3.1 纳米银的含量

反应初期,当纳米银含量增加时,导电粒子的接触面积随之增大,从而使导电油墨的电阻率下降;但随着纳米银含量的进一步增加,油墨中的有机聚合物的含量相对较少,不能与纳米银充分混合,导致导电粒子之间产生一定的缝隙,油墨的电阻率增大,从而使纳米银导电油墨的导电性能降低^[37]。在水性纳米银导电油墨的研究中,选用纳米银质量分数为60.0%~66.7%时所制备的导电油墨的导电性能较优^[38];在UV型纳米银导电油墨的研究中,选用纳米银质量分数为45%以下时油墨的导电性较差,当纳米银质量分数达到70%时,油墨的导电性能优良^[39];在RFID纳米银导电油墨的研究中,通过对比实验数据,可以发现银粉含量较高时,油墨的导电性能优良^[37]。

2.3.2 烧结温度

在水性纳米银导电油墨的研究中,发现随着烧结温度升高,纳米银周围的PVP分解,纳米银被释放出来,油墨中残存的溶剂受热挥发,缩小了纳米银粒子间的距离,且纳米银具有一定的流动性,导电油墨内部可形成导电通路,从而使油墨的电阻率大幅度下降,导电性能增强;当烧结温度过高时,纳米银流动性不会发生较大变化,导电油墨内部的体系温度也变化不大,油墨的电阻率不会进一步降低,导电性能基本处于恒定状态^[36,40]。在UV型纳米银导电油墨的研究中,当烧结温度从140℃上升到170℃时,导电油墨的电阻率快速下降;当烧结温度从170℃升温到210℃时,其电阻率继续下降,但变化却没有170℃之前明显;当烧结温度超过210℃时,导电油墨的整个体系趋于稳定;因此,210℃为该导电油墨的最佳烧结温度,此时油墨的电阻率最小为 $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[39]。

2.3.3 墨层厚度

在水性纳米银导电油墨的研究中,可以发现增加墨层的厚度,使承印物上纳米银的含量增加,经受热处理后油墨内部可形成良好的通路,其电阻值下降,导电性增强;而当墨层过厚时,会出现印刷不便,干燥时间延长等问题。在水性纳米银导电油墨的研究中,选取了15, 20, 25, 30, 35, 40 μm等不同厚度的墨层,通过测试其电阻,不难发现墨层厚度为15~25 μm时,油墨的电阻较大,35~40 μm时其电阻较小,当墨层厚度为30 μm时,油墨的电阻适中,且油墨中的纳米银含量达到饱和,随着墨层厚度的进一步增加,油墨的导电性能几乎保持不变;在制备UV型纳米银导电油墨的研究中,研究员选取了7组不同厚度的墨层,测试其电阻值,同样发现在30 μm时,油墨的导电性能处于较优状态^[36,41]。

3 纳米银导电油墨的包装应用

近年来,纳米银导电油墨作为一种功能性电子材料应用于印刷产品中,有利于实现印刷电子产品的微型化、柔性化、多功能化生产,提高电子产品的导电性、导热性、光学性能等,使产品具有轻便、超薄、美观等特点。随着纳米银导电油墨性能的不断提高和一系列高档电子设备、消费电子产品的诞生,纳米银导电油墨的应用领域也进一步扩大,在包装领域中的应用大致分为包装物流、传统包装、智能包

装三大类^[42]。

3.1 包装物流

纳米银导电油墨在包装物流中的应用,最为显著的是在RFID方面的应用。RFID通常由三部分组成:智能标签、解读器、天线^[43]。RFID技术可以快速、实时、准确地采集、处理信息,因而其可用于产品物流中,使物流企业能够实时、精确地掌握整个供应链上的商流、物流、信息流和资金流的流向和变化。其中RFID电子标签在零售领域的应用尤为突出,它实现了批量化、大规模的生产,全球各地的供应商将RFID电子标签应用到商品的包装上,以实时跟踪商品的流动情况,有效提高了商品的安全性,便于商业化使用和管理,促进市场的发展。如麦德龙、沃尔玛等国际大零售商都要求供应商在商品上贴加RFID电子标签,美国国防部要求其4万多个供应商尽可能地在包装上使用RFID电子标签^[44]。

3.2 传统包装

纳米银导电油墨作为特种油墨的一种,应用于传统包装上的成果是无可比拟的^[45]。采用纳米银导电油墨印刷制备包装盒,此包装盒不仅可以发出肉眼可见的光亮,用户还可以通过声音与之进行互动,即通过触摸激发,不再需要繁琐的导线、按钮、开关等传统的电子元件,在节约成本的同时,还为消费者带来一种新的体验,促进了其应用发展。

传统的导电膜通常采用钢锡氧化物(indium tin oxide, ITO)作为导电层,但其产品缺乏柔性。利用纳米银导电油墨作为导电原料,通过纳米压印技术可以制作出具有良好柔性的透明导电薄膜。除此之外,该工艺操作简单,可实现批量化生产,可一次实现图案化电极,薄膜的电阻和透光率可以得到有效地控制^[46]。

3.3 智能包装

智能包装的应用主要分为3类:功能材料型智能包装、功能结构型智能包装、信息型智能包装。在功能材料型智能包装中,通常利用纳米银导电油墨进行印刷,使包装对环境因素具有识别、判断的功能,如:光致变色标志、时间-温度记录标志等。功能结构型智能包装利用纳米银导电油墨进行印刷,使包装具有某些特殊功能和智能型特点,从而增加或改进部分包装的结构,该包装一般侧重于包装的安全性、可靠性、部分自动化等功能。信息型智能包装主要反映包装内容物及其内在品质、储存、运输、销售过程

的信息, 如: RFID 电子标签为信息型智能包装应用的典范^[45]。

4 结论与不足

1) 为满足印刷电子技术柔性化、低成本、绿色环保、批量化生产等要求, 纳米银导电油墨作为印刷电子产品的关键材料, 其主要特点是高导电性、易油墨化、分散性良好、纳米效应, 可用于大容量集成电路或者现代接触式面板开关等的印刷, 适应印刷电子技术的发展。

2) 随着国内外研究者的不断研究、改善, 纳米银导电油墨的制备方法逐渐趋向于简便的工艺流程、廉价的生产成本、整个过程绿色环保、在室温下即可进行, 所制备的纳米银导电油墨具有导电性高、导热性优良、光学性质良好等特点。

3) 从目前纳米银导电油墨的应用与技术水平来看, 纳米银导电油墨已经逐步迈向商品化, 但还未实现批量化生产。除此之外, 绿色、快速化生产也是当下需要解决的关键问题。针对如何实现纳米银良好的分散性、适应各种承印材料等一系列问题, 研究人员仍需在减小纳米银粒径、降低表面残余的活性剂、提高与不同印制工艺间的匹配性、增强与基材间的相容性等方向上不断探索与研发, 以期拓展纳米银导电油墨的应用领域, 早日实现批量化生产。

参考文献:

- [1] 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, 60.
LI Jinhuan, LU Jianhui, WANG Yufeng, et al. Research Development of Conductive Inks and Nanoparticles Applied in Conductive Inks[J]. Electronic Components and Materials, 2014, 33(5): 12-16, 60.
- [2] 陈艳艳. RFID 天线用多形貌 PVP 包覆纳米银 UV 导电油墨的制备及其性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
CHEN Yanyan. Preparation and Performance Study of Multi-Morphologies PVP-Capping Nano Silver UV Conductive Ink for RFID Antennas[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [3] GE X M, ZHANG Y H, CHEN Z Y, et al. Effects of Carbon-Based Impurities on Graphene Growth[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(22): 15419-15423.
- [4] WAN DALINA W A D, MARIATTI M, TAN S H. Effect of Black Ink Loading on the Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Glass Fibre/Epoxy Laminated Hybrid Composites[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75(8): 3357-3375.
- [5] 李志凌. 纳米银线-石墨烯基柔性透明导电薄膜的制备与性能研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
Li Zhiling. Fabrication and Performance Research of Flexible Transparent Conductive Films Based on Silver Nanowires and Graphene[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
- [6] SARI A, BICER A, AL-SULAIMAN F A, et al. Diatomite/CNTs/PEG Composite PCMs with Shape-Stabilized and Improved Thermal Conductivity: Preparation and Thermal Energy Storage Properties[J]. Energy and Buildings, 2018, 164: 166-175.
- [7] PAJOR-ŚWIERZY A, FARRAJ Y, KAMYSHNY A, et al. Effect of Carboxylic Acids on Conductivity of Metallic Films Formed by Inks Based on Copper@Silver Core-Shell Particles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 522: 320-327.
- [8] LIU D L, LIU Y, HUANG P, et al. Highly Tunable Heterojunctions from Multimetallic Sulfide Nanoparticles and Silver Nanowires[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(19): 5374-5378.
- [9] 邹翠. 高长径比纳米银线的制备及其在透明导电膜中的应用 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
ZOU Cui. The Preparation of High Aspect Ratio Silver Nanowires and Its Application in Transparent Conductive Film[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [10] LI Y, BOONE E, EL-SAYED M A. Size Effects of PVP-Pd Nanoparticles on the Catalytic Suzuki Reactions in Aqueous Solution[J]. Langmuir, 2002, 18(12): 4921-4925.
- [11] DE MELO MONTEIRO AP, DIAS HOLTZR, CARNEIRO FONSECA L, et al. Nano Silver Vanadate AgVO₃: Synthesis, New Functionalities and Applications[J]. The Chemical Record, 2018, 18(7/8): 973-985.
- [12] XIA Y, YANG P, SUN Y, et al. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications[J]. Advanced Materials, 2003, 15(5): 353-389.
- [13] PRUSTY K, SWAIN S K. Nano Silver Decorated Polyacrylamide/Dextran Nanohydrogels Hybrid Composites for Drug Delivery Applications[J]. Materials

- Science and Engineering: C, 2018, 85: 130–141.
- [14] HAYWARD R C, SAVILLE D A, AKSAY I A. Electrophoretic Assembly of Colloidal Crystals with Optically Tunable Micropatterns[J]. *Nature*, 2000, 404(6773): 56–59.
- [15] AHLUWALIA V, ELUMALAI S, KUMAR V, et al. Nano Silver Particle Synthesis Using SwertiaPaniculata Herbal Extract and Its Antimicrobial Activity[J]. *Microbial Pathogenesis*, 2018, 114: 402–408.
- [16] LEE K S, EL-SAYED M A. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(39): 19220–19225.
- [17] PARK J D, LIM S, KIM H. Patterned Silver Nanowires Using the Gravure Printing Process for Flexible Applications[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 586: 70–75.
- [18] LI J, LI X, WANG L, et al. A Novel Multiscale Silver Paste for Die Bonding on Bare Copper by Low-Temperature Pressure-Free Sintering in Air[J]. *Materials & Design*, 2018, 140: 64–72.
- [19] CHENG J Y, WANG M P, LI Z, et al. Fabrication and Properties of Low Oxygen Grade Al₂O₃ Dispersion Strengthened Copper Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 14(1): 121–126.
- [20] SUN Y G, YIN Y D, MAYERS B T, et al. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone)[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(11): 4736–4745.
- [21] TSUJI M, MATSUMOTO K, MIYAMAE N, et al. Rapid Preparation of Silver Nanorods and Nanowires by a Microwave-Polyol Method in the Presence of Pt Catalyst and Polyvinylpyrrolidone[J]. *Crystal Growth and Design*, 2007, 7(2): 311–320.
- [22] WANG Z H, LIU J W, CHEN X Y, et al. A Simple Hydrothermal Route to Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2005, 11(1): 160–163.
- [23] 罗超, 戴英. 水热法制备银纳米线及其生长机制的研究[J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2008, 27(6): 70–72.
LUO CHAO, DAI Ying. Preparation of Silver Nanowire Using Hydrothermal Method and Investigation into Its Growth Mechanism [J]. *Journal of Xihua University(Natural Science)*, 2008, 27(6): 70–72.
- [24] GUO L, CHIPARA M, ZALESKI J M. Convenient, Rapid Synthesis of Ag Nanowires[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(7): 1755–1760.
- [25] KUNDU S, MAHESHWARI V, NIU S, et al. Polyelectrolyte Mediated Scalable Synthesis of Highly Stable Silver Nanocubes in Less than a Minute Using Microwave Irradiation[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(6): 604–605.
- [26] LEE J Y, CONNOR S T, CUI Y, et al. Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 689–692.
- [27] 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 Baoling. Preparation and Properties of Nano-Silver Conductive Ink Based on UV-Curing[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [28] WANG Z H, WANG W, JIANG Z K, et al. Low Temperature Sintering Nano-Silver Conductive Ink Printed on Cotton Fabric as Printed Electronics[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 604–611.
- [29] MAO M L, CUI C Y, WU M G, et al. Flexible ReS₂ Nanosheets/N-Doped Carbon Nanofibers-Based Paper as a Universal Anode for Alkali (Li, Na, K) Ion Battery[J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 346–352.
- [30] WANG H, ZHANG Y, WANG Y L, et al. Facile Synthesis of Cuprous Oxide Nanowires Decorated Graphene Oxide Nanosheets Nanocomposites and Its Application in Label-Free Electrochemical Immunosensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 87: 745–751.
- [31] KOSMALA A, WRIGHT R, ZHANG Q, et al. Synthesis of Silver Nano Particles and Fabrication of Aqueous Ag Inks for Inkjet Printing[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(3): 1075–1080.
- [32] BIBIN T A, SANKARAN S, LAY-LAY C, et al. Hydrophilic Sparse Ionic Monolayer-Protected Metal Nanoparticles: Highly Concentrated Nano-Au and Nano-Ag ‘Inks’ that can be Sintered to Near-Bulk Conductivity at 150 °C [J]. *AdvFunct Mater*, 2010, 20(11): 296–303.
- [33] ZHANG Q, LI N, GOEBL J, et al. A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates: Is Citrate a “Magic” Reagent[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(46): 18931–18939.
- [34] CHEN C N, CHEN C P, DONG T Y, et al. Using Nanoparticles as Direct-Injection Printing Ink to Fabricate Conductive Silver Features on a Transparent Flexible PET Substrate at Room Temperature[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(16): 5914–5924.
- [35] 纪丽娜, 唐晓峰, 杨振国, 等. 喷墨印制 PCB用新型纳米银导电油墨的研发现状及趋势[J]. *印制电路信息*,

- 2009, 17(6): 26–30.
- JI Lina, TANG Xiaofeng, YANG Zhenguo, et al. Research and Development Trends of Nano Silver Conductive Ink for Ink-Jet Printing of PCB[J]. Printed Circuit Information, 2009, 17(6): 26–30.
- [36] 李 萍. 水性纳米银导电油墨的制备及性能研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2017.
- LI Ping. Preparation and Characterization of Water-Based AgNPs Conductive Ink[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2017.
- [37] GHOSALE A, SHRIVAS K, DEB M K, et al. A Low-Cost Screen Printed Glass Electrode with Silver Nano-Ink for Electrochemical Detection of H₂O₂[J]. Analytical Methods, 2018, 10(26): 3248–3255.
- [38] 李 鑫. 纳米银的合成及其在 UV 导电油墨中的应用 [D]. 北京: 北京印刷学院, 2015.
- LI Xin. Synthesis of Silver Nanoparticle Colloids and the Application in UV-Curable Conductive Ink[D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2015.
- [39] 秦 峻. RFID 导电油墨的制备与性能研究 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2011.
- QIN Jun. Study on Preparation and Properties of RFID Conductive Ink[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.
- [40] LEFKY C, ARNOLD G, HILDRETH O. High-Resolution Electrohydrodynamic Printing of Silver Reactive Inks[J]. MRS Advances, 2016, 1(34): 2409–2414.
- [41] MERILAMPI S L, BJORNINEN T, VUORIMAKI A, et al. The Effect of Conductive Ink Layer Thickness on the Functioning of Printed UHF RFID Antennas[J]. Proceedings of the IEEE, 2010, 98(9): 1610–1619.
- [42] PARK B K, KIM D, JEONG S, et al. Direct Writing of Copper Conductive Patterns by Ink-Jet Printing[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(19): 7706–7711.
- [43] SANGOI R, SMITH C G, SEYMOUR M D, et al. Printing Radio Frequency Identification (RFID) Tag Antennas Using Inks Containing Silver Dispersions[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2005, 25(4): 513–521.
- [44] CHOOSRI N, YU H N, ATKINS A. Practical Aspects of Using Passive UHF RFID Technology for Vehicle Tracking[J]. International Journal of Agile Systems and Management, 2013, 6(1): 43.
- [45] BERRY P, BUTCH G. Conductive Inks for Flex Circuits[J]. Printed Circuit Design and Manufacture, 2005, 3: 44–51.
- [46] TAHA H, JIANG Z T, YIN C Y, et al. Novel Approach for Fabricating Transparent and Conducting SWCNTs/ITO Thin Films for Optoelectronic Applications[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(5): 3014–3027.

(责任编辑: 李玉华)

Preparation of Nanomaterial-Based Conductive Ink and Its Application in Packaging Field

WU Ruomei, CHANG Zigong, ZHOU Yusong, CHEN Zhenzhao, WANG Liping, CAO Jin, JIANG Haiyun

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Nanomaterial-based conductive ink has unique physical and chemical properties, and the conductive filler determines the performance of conductive ink. The composition, classification and characteristics of conductive inks were summarized, and the types and characteristics of nanomaterials were discussed. Compared with other conductive fillers, the silver nanomaterials possess the properties of high conductivity, thermal conductivity, optical properties and high specific surface area, etc. Therefore, silver nanomaterials have become the preferred material for preparing conductive inks. The preparation methods of silver nanomaterials, the corresponding conductive inks and the composition design were further reviewed. The influencing factors on silver nanomaterials-based conductive inks were analyzed through different researches, and the development trend of packaging application was also prospected with suggestions.

Keywords: nano-silver; conductive ink; preparation method; packaging application