

导电喷墨墨水研究进展

梁智昊 王小妹* 伍雪芬

(中山大学化学学院,广东省环保功能油墨工程技术研究中心,广州 510275)

摘要 喷墨印刷技术是一种新型高效的绿色环保生产技术。其中,导电喷墨墨水由于应用前景广阔,一直受到科研工作者的关注。导电喷墨墨水包括金属喷墨墨水和石墨烯喷墨墨水。综述了导电喷墨墨水中银包裹铜(Cu@Ag)喷墨墨水、低温烧结纳米银喷墨墨水以及新型石墨烯喷墨墨水的研究进展,3种喷墨墨水最低电阻率分别为 $1.134 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 、 $3.84 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 、 $1.9 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$,为块状金属银电阻率的7倍、2.4倍、12倍,具有优异的导电性。同时,还介绍了导电喷墨墨水在探测器、锂离子电池、超级电容器等方面的应用,指出了目前仍存在的问题,并对其发展前景进行了展望。随着柔性线路板应用范围越来越广,导电喷墨墨水的应用将具有广阔的发展空间。

关键词 导电墨水,纳米金属,石墨烯,喷墨打印,电阻率

Development of inkjet conductive ink

Liang Zhihao Wang Xiaomei Wu Xuefen

(School of Chemistry, Sun Yat-sen University, The Technology Research Center for Environmental and Functionalink of Guangdong Province, Guangzhou 510275)

Abstract Inkjet printing is a novel, environmental friendly and efficient technology and inkjet conductive ink has been focused by science researchers because of its wide application prospects. Inkjet metal ink and inkjet graphene ink are two kinds of inkjet conductive ink. The new research about silver-coated copper (Cu@Ag) nanoparticles ink, nanosilver ink by low temperature sintering and novel graphene ink were expounded. The lowest resistivity of as-prepared three inks were $1.134 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$, $3.84 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ and $1.9 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ respectively, just 7 times, 2.4 times and 12 times of bulk silver, presenting the excellent conductivity. Besides, their application in the field of detectors, lithium ion batteries and supercapacitors were listed. Moreover, the drawbacks and the development of the present conductive ink were pointed out. Due to the development and popularization of flexible circuit board, conductive ink as a kind of extremely suitable ink for flexible circuit board will be widely used in the future.

Key words conductive ink, nano metal, graphene, inkjet printing, resistivity

目前,喷墨印刷技术已经广泛应用于陶瓷制作、医药生产等领域^[1-4]。随着该技术的快速发展,这种自动化程度高、低污染的新型技术将会逐渐应用于印刷电子材料领域。在电子产品的生产过程中,导电喷墨墨水只需要进行打印与后处理,大大简化了生产工艺,符合现代自动化生产与环境保护的理念。

根据使用的材料,导电喷墨墨水分为金属喷墨墨水和石墨喷墨墨水。金属喷墨墨水有银制、铜制、镍制、锡制等种类^[5-8]。而目前铜制喷墨墨水和银制喷墨墨水研究较多。铜制喷墨墨水由于价格较低,一直备受关注,但其容易被氧化,因此,如何使纳米铜在生产及后处理过程中不被氧化成为当今研究的热点。纳米银导电喷墨墨水由于具有出色的导电

性,最早受到科研工作者的关注。由于金属喷墨墨水在打印后需要进行高温烧结,而大多数基材并不能承受较高的温度,因此,研制室温烧结的银制喷墨墨水具有重要意义。除了金属喷墨墨水外,石墨作为一种导电性良好的非金属材料,在导电喷墨墨水中也占据十分重要的地位。

1 银包裹铜导电喷墨墨水研究进展

金属铜虽然具有较高的电导率,但是容易被氧化,在储存和烧结的过程中在铜表面形成一层氧化铜,使其导电性急剧下降,不利于应用。因此,对于铜制纳米金属喷墨墨水,需要在纳米铜表面覆盖不易被氧化的保护层,保护层可以是聚合物、二氧化

作者简介:梁智昊(1995-),男,硕士研究生,主要从事油墨制备与树脂合成研究。

联系人:王小妹(1963-),女,副教授,硕士生导师,主要从事油墨制备与树脂合成研究。

硅、有机配体、石墨等^[9-13]。在众多处理方法中,又以银包裹铜(Cu@Ag)的核壳结构具有最佳的电导率。因此,在铜表面包裹金属银成为当前的研究热点。

目前,一般采用多步法合成核壳结构的 Cu@Ag 纳米粒子。Anna 等^[14]摒弃了使用毒性较大的肼类物质作为还原剂,采用甲醛次硫酸钠(SFS)与硝酸铜进行反应,并加入丙烯酸盐作为高分子稳定剂与少量银纳米粒子^[15]作为催化剂合成铜纳米粒子。铜纳米粒子经过离心洗涤后加入以硝酸银、氨水组成的银氨溶液,使铜纳米粒子表面的铜原子与银离子发生置换反应,同时外加抗坏血酸作为抗氧化剂,室温下反应得到 Cu@Ag 纳米粒子。制备的 Cu@Ag 纳米粒子粒径约为 900nm,再加入丙二醇、流平剂 BYK348 配成喷墨墨水进行打印,在 250℃、氮气氛围下烧结 15min 可以得到电阻率为 $1.134 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 的导线(电阻率约为块状铜的 7 倍)。此外,Anna 等^[16]还研究了羧酸对喷墨墨水的影响。羧酸的加入可以使合成过程中加入的高分子稳定剂更好地分散,在喷墨墨水中加入质量分数 3% 的油酸,在相同条件下可以使 Cu@Ag 纳米粒子的电阻率达到块状铜电阻率的 4 倍,有效地提高了烧结后金属导线的导电性能。

Changsoo 等^[17]使用油胺分别作为溶剂、表面活性剂和还原剂,在氩气氛围下与乙酸铜反应得到铜纳米粒子,然后加入硝酸银的油胺溶液于 80℃ 反应得到 Cu@Ag 纳米粒子。制备的 Cu@Ag 纳米粒子粒径均小于 20nm,平均粒径为 13.5nm。加入甲苯作为溶剂,与 Cu@Ag 纳米粒子配成喷墨墨水进行打印,喷墨墨水在 350℃ 及氮气氛围下烧结 1h,所得金属导线电阻率为 $1.2 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 。同时,Cu@Ag 纳米粒子在室温下储存 2 个月未发生明显的氧化现象,具有良好的储存稳定性。

Chee 等^[18]研究了粒径小于 20nm 的 Cu@Ag 纳米粒子的氧化机理。课题组采用不同的反应温度与不同的烧结温度进行实验,发现在 80℃ 条件下得到的 Cu@Ag 纳米粒子的银壳与 150℃ 得到的 Cu@Ag 纳米粒子的银壳相比较为疏松,该银壳较容易从铜表面脱落,生成银纳米粒子,不能起到保护铜表面的作用,暴露在外的铜表面形成了氧化铜,从而降低烧结后导线的电导率。同时,课题组还研究了烧结温度对银壳的影响,发现随着烧结温度的提高,银壳从铜纳米粒子上脱落的程度将会加剧,因此,烧结温度不易过高。

2 低温烧结的纳米银喷墨墨水研究进展

银制喷墨墨水在 20 世纪初已出现^[19-20],至今一直是研究热点。由于金属喷墨墨水在实际使用过程中需要经过高温烧结,使纳米粒子连接在一起,形成具有导电能力的导线,而很多的基材并不能承受高温,因此研制新型的低温烧结金属喷墨墨水便成为研究重点。

Daisuke 等^[21]使用甲醇溶解十二烷胺表面活性剂,使银纳米粒子团聚,实现纳米粒子的连结,从而形成金属银导线。但这种方法所得的金属银导线电阻率为 $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$,为块状金属银电阻率的 150 多倍,导电性能较差,使用价值低。Shlomo 等^[22]使用乙酸钠、聚丙烯酸钠、抗坏血酸合成了粒径为 10nm 的银纳米粒子,加入丙二醇与助剂配成纳米银喷墨墨水,制备过程中还使用聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDAC)涂覆在玻璃、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)及喷墨打印纸等基材表面。由于 PDAC 具有使银纳米粒子表面聚丙烯酸钠脱落的作用,从而有利于银纳米粒子的团聚连结。因此,使用含 PDAC 的墨水在室温下打印并干燥 2min 后便可以得到厚度约为 5μm 的细线,喷墨打印的细线电阻率为 $6.8 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$,电阻率仅为块状金属银的 5 倍,导电性明显提升。为了得到电导率更高的室温烧结金属银导线,Michael 等^[23]研究了氯离子对体系的影响。采用 HCl 蒸汽处理基材,使用之前将合成的纳米银喷墨墨水打印到经过处理的基材上,得到电阻率为 $3.84 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 的导线(电阻率为块状金属银的 2.4 倍),具有优良的导电性。课题组还研究了氯离子的作用机理:聚丙烯酸钠是通过羧酸根离子中的氧与银离子发生吸附作用,从而控制银纳米粒子相互分离不发生聚集。由于氯离子电负性更强,更容易吸附在银纳米粒子表面,导致聚丙烯酸钠脱落,从而达到在室温下烧结的目的。

Yao 等^[24-25]研究了银纳米粒子粒径对其自烧结过程的影响。课题组以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂、乙二醇和聚乙二醇为溶剂和还原剂,合成了粒径不同的银纳米粒子。在 HCl 的促进作用下,发现粒径越小的纳米粒子越具有自团聚变大的倾向。因此,合成粒径越小的银纳米粒子越适用于制备金属喷墨墨水。

Kate 等^[26]利用有机金属反应实现了墨水的低温固化。课题组使用一种六氟化乙酰丙酮·1,5-环辛二烯合银[(hfac)(1,5-COD)Ag]的金属有机化学

物,以异丙醇为还原剂、甲苯为溶剂,采用金属有机气相沉积法于 110℃ 进行反应,得到电阻率为 $4.1 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 的金属银导线。这种方法的优势在于六氟化乙酰丙酮与 1,5-环辛二烯反应后经过挥发,基材上没有残留表面活性剂,可以直接使用而无需进行后处理。

除了上述化学烧结方法外,还有激光、微波、等电子体烧结等方式^[27-29]。Jolke 等^[30]使用两步烧结的方法制备金属银导线。首先,使用粒径为 10nm 的银纳米粒子与丙二醇以及流平剂 BYK348 配制成金属银喷墨墨水,打印在聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)上;然后通过低压氩气等电子体烧结,再使用微波烧结,最终得到电阻率为块状铜电阻率 1.7 倍的导线。

3 石墨烯类喷墨墨水研究进展

除了各种金属外,石墨烯也具有优良的导电性,也可用于导电喷墨墨水。作为导电材料,石墨烯具有室温下电子迁移率高、比表面积较大、杨氏模量高以及热导率出色的优点^[31]。目前,新型石墨烯导电喷墨墨水的制备成为研究热点。

Li 等^[32]使用二甲基甲酰胺(DMF)处理石墨薄片,得到剥落的单层石墨烯;然后加入乙基纤维素作为稳定剂,通过精馏使 DMF 与萘品醇进行交换,得到能稳定存放数周的石墨烯/萘品醇溶液;最后加入适量乙醇调配成石墨烯导电喷墨墨水。Gao 等^[33]使用超临界 CO_2 在超声辅助下剥离石墨薄片,得到石墨烯,在石墨烯中加入环己酮和乙基纤维素作为溶剂和稳定剂,得到可以保存 9 个月的石墨烯导电喷墨墨水。Ethan 等^[34]使用乙基纤维素作为稳定剂,以乙醇/乙基纤维素为混合溶剂,通过超声剥离石墨薄片得到石墨烯。通过盐诱导絮凝方法得到石墨烯/乙基纤维素粉末,将该粉末溶于环己酮与萘品醇混合溶剂中得到石墨烯导电喷墨墨水,将导电喷墨墨水于 250℃ 烧结 30min,得到电阻率为 $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ 的导线,该导线表现出良好的导电性。

氧化石墨烯含有氧基团,具有一定的亲水性,其层状结构使得夹层之间的距离变得更大;而还原氧化石墨烯(rGO)除具有氧化石墨烯的优点外,还具有更优良的导电性,有着独特的应用价值。Vineet 等^[35]使用抗坏血酸还原氧化石墨烯,以取代肼作为还原剂得到 rGO。Lim 等^[36]使用聚乙烯醇作为稳定剂,成功研制出以二甲基甲酰胺为溶剂的 rGO/聚乙烯醇喷墨墨水,该喷墨墨水具有优良的导电性。

Porro 等^[37]用水作为溶剂溶解氧化石墨烯,将得到的 rGO 与聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)复合,通过紫外光辐射还原得到 rGO/PEGDA 复合材料。与纯 rGO 相比,rGO/PEGDA 复合材料电阻明显减小。

为提高石墨烯喷墨墨水的导电性,研究者发出新型石墨烯/金属复合喷墨墨水。Li 等^[38]合成了一种仅使用水作为溶剂的纳米银/rGO 复合喷墨墨水。研究表明,银纳米粒子可以在 rGO 表面进行自组装,使 rGO 作为银粒子的表面活性剂和分散剂;于 110℃ 烧结 3h 后形成薄膜,薄膜电阻达到 $170 \Omega \cdot \square^{-1}$,表现出较好的导电能力。Wang 等^[39]使用环己酮和萘品醇作为溶剂,研制出石墨烯与有机银复合喷墨墨水,复合喷墨墨水于 300℃ 烧结 40min 后,得到电阻率为 $4.62 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 的导电材料。研究发现,烧结后银纳米粒子均匀分布在石墨烯表面,烧结的银纳米粒子起到导电桥的作用,使材料具有一定的导电性。Xu 等^[40]研制了具有优异导电性能的石墨烯/纳米银复合喷墨墨水,于 100℃ 烧结可得到电阻率仅为 $1.9 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 的导电材料,导电材料的电阻率仅为块状银电阻率的 12 倍,且经过上千次的弯曲,电阻率仅有小幅提升,具有较好的稳定性。

4 导电喷墨墨水的应用

导电喷墨墨水发展迅速,在电子电路领域有广阔的应用前景。目前,导电喷墨墨水在柔性电路、电子元器件、有机发光二极管(OLED)等方面的应用引起研究者关注^[41-43]。

在导电金属材料方面,Shi 等^[44]使用喷墨打印技术将银纳米粒子打印在柔性塑料基材上,制备出高导电性电极,该电极对过氧化氢表现出高电化学反应以及高灵敏度,可以用于探测细胞中的过氧化氢,未来可用作探测器应用于细胞领域。Nipapan 等^[45]使用喷墨打印技术将银纳米粒子和其他物质依次打印在蜡纸的两面,做成一次性使用的离子电势测定仪。该测定仪可以较好地测定 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{mol/L}$ 范围内钠离子和钾离子的浓度,在生物学和环境学领域应用前景广阔。Cai 等^[46]将银离子打印在用 NaOH 处理过的聚酰亚胺上,在甲醛的作用下还原银粒子得到银纳米粒子。利用银纳米粒子的催化作用,提高了化学镀铜图案的清晰度和连续性,得到打印在柔性聚酰亚胺基材上的铜电极。铜电极电阻率为 $8 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$,导电性能优异,通过多次弯

曲,铜电极电阻率不会发生明显的变化。

Huang 等^[47]使用单层氧化石墨烯以及多层氧化石墨烯喷墨墨水在纸和塑料等柔性基材上打印出宽度和厚度可控的导线,导线具有高分辨率和优良的导电性,可用于新型电化学探测器。该探测器具有成本低、使用灵活、便于大规模生产等优点。Pratima 等^[48]利用石墨烯喷墨墨水在微射流纸上制备出多路复用的多种代谢物检测器。该检测器可以对葡萄糖、乳酸、黄嘌呤和胆固醇进行检测,具有灵敏度高、精确度高、检测速度快等优点,为医疗服务、食品检测等行业的发展提供了新的途径。

除此之外,石墨烯喷墨墨水还被用于打印晶体管、声音制动器等电子元器件^[49-51]。最近,越来越多的研究者把石墨烯喷墨墨水用于锂离子电池、超级电容器等领域。Wei 等^[52]使用含有 TiO_2 纳米粒子与高氯酸锂阴离子改性的石墨烯喷墨墨水,通过沉积法得到锂离子电池。锂离子电池开路电压为 3V 且具有优异的储电性。通过与聚合物电解质的混合,Wei 等认为石墨烯喷墨墨水打印锂离子电池是完全可行的,具有广阔的发展前景。另外,Xu 等^[53]合成了一种石墨烯/聚苯胺复合油墨,使用喷墨打印技术将其打印在碳纤维上得到薄膜电极,使用该电极制备的超级电容器,其最大比电容为 82F/g,电化学性能优异且具有长周期寿命。

5 结语

目前,导电喷墨墨水的研究已取得较大进展,全球已有多家公司生产导电喷墨墨水,如美国的 Nanomas 等。在商业化应用方面使用较多的是纳米银喷墨墨水,纳米银喷墨墨水存在烧结温度较高、成本较高、导电性仍不满足使用要求等问题。因此,研究、制备新型低温烧结银制喷墨墨水或性能优异、价格较低的铜制喷墨墨水、石墨烯喷墨墨水仍是当前的热点。由于喷墨打印技术在柔性领域具有巨大的应用前景,因此导电喷墨墨水的发展将引导电子行业的发展,有望引发新一轮产业升级的浪潮。

参考文献

- [1] Pan Z D, Wang Y M, Huang H N, et al. Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 125-135.
- [2] Roman D, Tomas S H, Graham D M, et al. Inkjet printing for pharmaceuticals-a review of research and manufacturing[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2015, 494(2): 554.
- [3] Rahul S H, Balasubramanian K, Sriramvenkata H. Optimizing inkjet printing process to fabricate thick ceramic coatings[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5): 4513-4519.
- [4] Kwon J W, Lee J H, Lee J H, et al. Thermal and chemical stability evaluation of white ceramic pigment for digital inkjet printing[J]. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 2016, 26(5): 201-208.
- [5] Toshita K, Ryota W. A new one-pot method for the synthesis of Cu nanoparticles for low temperature bonding[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(48): 25198-25206.
- [6] Sung H, Hak S. Flash light sintering of nickel nanoparticles for printed electronics[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 510: 575-581.
- [7] Wenjer J T, Chen C N. Dispersion and rheology of nickel nanoparticle inks[J]. *Journal of Material Science*, 2006, 41(4): 1213-1219.
- [8] Yun H J, Inyu J, Chung S C, et al. Synthesis and characterization of low temperature Sn nanoparticles for the fabrication of highly conductive ink[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(22): 225701.
- [9] Kobayashi Y, Ishida S, Ihara K, et al. Synthesis of metallic copper nanoparticles coated with polypyrrole[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2009, 287(7): 877-880.
- [10] Yan J F, Zou G S, Hu A M, et al. Preparation of PVP coated Cu NPs and the application for low-temperature bonding[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(40): 15981-15986.
- [11] Kobayashi Y, Sakuraba T. Silica-coating of metallic copper nanoparticles in aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 131(7): 756-759.
- [12] Kanninen P, Johans C, Merta J, et al. Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 318(1): 88-95.
- [13] Luechinger N A, Athanassiou E K, Stark W J. Graphene-stabilized copper nanoparticles as an air-stable substitute for silver and gold in low-cost ink-jet printable electronics[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(44): 445201.
- [14] Anna P S, Yousef F, Alexander K, et al. Air stable copper-silver core-shell submicron particles: synthesis and conductive ink formulation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 521: 272-280.
- [15] Magdassi S, Bassa A, Vinetsky Y, et al. Silver nanoparticles as pigments for water-based ink-jet inks[J]. *Chemistry Materials*, 2003, 15(15): 2208-2217.
- [16] Anna P S, Yousef F, Alexander K, 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.
- [17] Changsoo L, Na R K, Jahyun K, et al. Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed elec-

- tronics[J]. *Nanotechnology*, 2015, 25(45): 455601.
- [18] Chee S S, Lee J H. Preparation and oxidation behavior of Ag-coated Cu nanoparticles less than 20 nm in size[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(27): 5372-5381.
- [19] Angela L D, Patrick J S, Shin D Y, et al. A low curing temperature silver ink for use in ink-jet printing and subsequent production of conductive tracks[J]. *Macromolecule Rapid Communication*, 2005, 4(26): 315-318.
- [20] Kim D J, Moon J H. Highly conductive ink jet printed films of nanosilver particles for printable electronics[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(11): 30-33.
- [21] Daisuke W, Kim K S, Katsuaki S. Room-temperature sintering process of Ag nanoparticle paste[J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2009, 3(32): 627-632.
- [22] Shlomo M, Michael G, Oleg B, et al. Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1943-1948.
- [23] Michael G, Alexander K, Cristina F M, et al. Conductive inks with a “built-in” mechanism that enables sintering at room temperature[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 3354-3359.
- [24] Yao T, Wei H, Guoyun Z G, et al. A new approach causing the patterns fabricated by silver nanoparticles to be conductive without sintering[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(35): 355304.
- [25] Yao T, Wei H, Wang S X, et al. New insight into the size-controlled synthesis of silver nanoparticles and its superiority in room temperature sintering [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(21): 4431-4440.
- [26] Kate B, Jetinder S, Danielle M, et al. Silver ink formulations for sinter free printing of conductive films[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20814.
- [27] Seung H K, Heng P, Costas P G. Air stable high resolution organic transistors by selective laser sintering of ink-jet printed metal nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(14): 141103.
- [28] Jolke P, Robert A, Sebastian W, et al. Roll-to-roll compatible sintering of inkjet printed features by photonic and microwave exposure: from non-conductive ink to 40% bulk silver conductivity in less than 15 seconds[J]. *Advance Materials*, 2012, 24(19): 2620-2625.
- [29] Perelaer J, De Gans B J, Schubert U S. Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks[J]. *Advance Materials*, 2006, 18(16): 2101-2104.
- [30] Jolke P, Robin J, Michael G, et al. Plasma and microwave flash sintering of a tailored silver nanoparticle ink, yielding 60% bulk conductivity on cost-effective polymer foils[J]. *Advance Materials*, 2012, 24(29): 3993-3998.
- [31] Keun S K, Yue Z, Houk J, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 7230(457): 706-710.
- [32] Li Jiantong, Fei Y, Sam V, et al. Efficient inkjet printing of graphene[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(29): 3985-3992.
- [33] Gao Yahui, Wen S, Wucong W, et al. Inkjet printing patterns of highly conductive pristine graphene on flexible substrates [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(43): 16777-16784.
- [34] Ethan B S, Pradyumna L P, Kanan P, et al. Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns [J]. *Journal of Physical Chemistry Letter*, 2013, 4(8): 1347-1351.
- [35] Vineet D, Sumedh P S, Srikanth A, et al. All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide[J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2010, 49(12): 2154-2157.
- [36] Lim Soojin, Boseok K, Donghoon K, et al. Inkjet-printed reduced graphene oxide/poly(vinyl alcohol) composite electrodes for flexible transparent organic field-effect transistors [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(13): 7520-7525.
- [37] Porro S, Giardi R, Chiolerio A. Real-time monitoring of graphene oxide reduction in acrylic printable composite inks[J]. *Applied Physics A*, 2014, 3(117): 1289-1293.
- [38] Li Lihong, Guo Yuzhen, Zhang Xingye, et al. Inkjet-printed highly conductive transparent patterns with water based Ag-doped grapheme[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 19095-19101.
- [39] Wang Gongkai, Wang Zhuo, Liu Zhihong, et al. Annealed graphene sheets decorated with silver nanoparticles for inkjet printing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 582-589.
- [40] Xu L Y, Yang G Y, Jing H Y, et al. Ag-graphene hybrid conductive ink for writing electronics[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(5): 055201.
- [41] Gyu R H, Sun S L, Hye J P, et al. Unraveling the issue of Ag migration in printable source/drain electrodes compatible with versatile solution-processed oxide semiconductors for printed thin-film transistor application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(16): 14058-14066.
- [42] Yung J L, Changsoo L, Hyuck M L. Synthesis of oxide-free aluminum nanoparticles for application to conductive film[J]. *Nanotechnology*, 2017, 29(5): 055602.
- [43] Pourahmadazar J, Tayeb A D. 60GHz antenna array for millimeter-wave wireless sensor devices using silver nanoparticles ink mounted on a flexible polymer substrate[J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2017, 59(11): 2830-2835.
- [44] Shi Libo, Michael L, Xuan C, et al. An inkjet printed Ag electrode fabricated on plastic substrate with a chemical sintering approach for the electrochemical sensing of hydrogen peroxide [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 256: 938-945.
- [45] Nipapan R, Orawon C, Koji S, et al. Fully inkjet-printed paper-based potentiometric ion-sensing devices[J]. *Analytical Chem-*

istry, 2017, 89(19):10608-10616.

- [46] Cai Wenran, Chen Yanqiu, Liu Yu, et al. Fabrication of copper electrode on flexible substrate through Ag^+ -based inkjet printing and rapid electroless metallization[J]. IEEE Transaction on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2017, 7(9):1552-1559.
- [47] Huang Lu, Huang Yi, Liang Jiajie, 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.
- [48] Pratima L, Yue C. Graphene nano-ink biosensor arrays on a microfluidic paper for multiplexed detection of metabolites[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 813:90-96.
- [49] Han X, Chen Y, Zhu H, et al. Scalable, printable, surfactant-free graphene ink directly from graphite[J]. Nanotechnology,

2013, 24(20):205304.

- [50] Keunyoung S, Jinyong H, Jyongsik J. Micropatterning of graphene sheets by inkjet printing and its wideband dipole-antenna application[J]. Advance Materials, 2011, 23(18):2113-2118.
- [51] Felice T, Tawfique H, Wu Weiping, et al. Inkjet-printed graphene electronics[J]. ACS Nano, 2012, 6(4):2992-3006.
- [52] Wei Di, Piers A, Yang Huafeng, et al. Flexible solid-state lithium batteries based on graphene inks[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(26):9762-9767.
- [53] Xu Y, Ingolf H, Dieter F G, et al. Inkjet-printed energy storage device using graphene/polyaniline inks[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248:483-488.

收稿日期:2018-01-26

修稿日期:2019-03-05

(上接第 39 页)

- [40] Yang D, Sarina S, Zhu H, et al. Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes[J]. Angewandte Chemie, 2011, 123(45):10782-10786.
- [41] Liu W, Zhao X, Wang T, et al. Adsorption of U(VI) by multi-layer titanate nanotubes: effects of inorganic cations, carbonate and natural organic matter[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286(2):427-435.
- [42] 刘建亮. 一维钛基纳米材料的合成、表征及对 Th(IV) 的吸附研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2013.
- [43] Liu W, Zhang P, Borthwick A G L, et al. Adsorption mechanisms of thallium(I) and thallium(III) by titanate nanotubes: ion-exchange and co-precipitation[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2014, 423(6):67-75.

- [44] 陈梓. 多孔性硅基吸附剂的开发及其对放射性污染废水的处理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- [45] Ma J, Li F, Qian T, et al. Natural organic matter resistant powder activated charcoal supported titanate nanotubes for adsorption of Pb(II) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315:191-200.
- [46] Yang D, Liu H, Liu L, et al. Silver oxide nanocrystals anchored on titanate nanotubes and nanofibers: promising candidates for entrapment of radioactive iodine anions[J]. Nanoscale, 2013, 5(22):11011-11018.
- [47] Wang L, Liu W, Wang T, et al. Highly efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by amino-functionalized titanate nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225(6):153-163.

收稿日期:2018-03-13

3D 打印形状复杂且变形可控的水凝胶结构

中国科学院大学 Bo Yu 教授团队提出利用 3D 打印光固化的方法可制造出形状复杂且变形可控的水凝胶结构。通过热响应式水凝胶内引入的凹槽微结构,即通过在水凝胶结构侧面引入二级微结构导致结构不对称膨胀而引起变形的原理,形成弯曲、扭转、甚至模仿植物卷曲、花瓣和八爪鱼等复杂变形。该方法最为重要的,是将刺激响应性材料与 3D 打印相结合,可以实现刺激响应式的形状变形,例如热响应抓持器,可通过温度控制实现了物品的抓取和释放。由于材料的多样性、结构设计的灵活性以及 3D 打印的简便性,该研究为软机器人、组织工程等创建复杂的形状变形架构开辟了新道路。

该研究探究了曝光时间、水凝胶结构引入的凹槽特征

对最终结构的弯曲和扭转角度的影响以及温度对结构恢复原样的时间的影响,发现:(1)曝光时间越短,水凝胶结构弯曲角度越小。其原理为更高的固化时间导致更高的反应转换率,更高的转换率会有更高的弹性模量,表现为更紧密的交联结构,所以会产生较小的弯曲角度和较低的不对称力。经过实验探究,合适的曝光时间为 8s。(2)当结构层和基底层制件的厚度比保持恒定时,对于具有较小倾斜角的较窄和较薄的条带需要较短的时间扭转 to 一定角度。也就是随着凹槽厚度与宽度减少,扭转扭矩会减少,扭转速度会增加。凹槽的厚度越小、宽度越小、倾斜方向越小,扭转角度越大;(3)水温越高,结构恢复原貌的时间就越短。常温水中的恢复时间大约为 60℃ 水中恢复时间的 8 倍。(新型)