

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ЧЕРНИЛ НА ОСНОВЕ ГРАФЕН-СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Дарханов Е.В.¹, Данилов Е.А.², Монахов И.С.¹

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,

департамент электронной инженерии
МИЭМ НИУ ВШЭ,

²Акционерное общество

«Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе графита
«НИИграфит»

Аннотация

В работе рассматриваются методики синтеза электропроводных чернил на основе графена и серебряных наночастиц, и влияние различных параметров на результаты синтеза. Данное исследование проводится в рамках разработки гибридных графен-серебряных чернил для технологий печатной электроники.

Введение

Одним из основных направлений развития современной электроники и технологий функциональных материалов является переход к печатным технологиям нанесения проводящих поверхностей. Актуальность печатных технологий связана с возможностью изготовления сложных поверхностей более простым и производительным способом в сравнении с методами электроосаждения или напыления металлов в совокупности с литографией.

Также важную роль играет реализация специальных возможностей, что обеспечивается использованием функциональных материалов. И здесь, преимущество печатных технологий состоит в том, что они не требуют применения нагрева подложки или глубокого вакуумирования, которые могут привести к повреждению функциональных материалов.

Суспензии графена

В научной литературе представлен широкий диапазон жидкофазных способов получения графеновых материалов. Например: получение суспензий графеновых частиц в ионных жидкостях [1], органических растворителях [2] или в водных растворах в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3]. Также описаны способы синтеза суспензий на основе графена и родственных ему материалов, и чернил пригодных для струйной печати [4–6].

В нашем исследовании был выбран способ получения водных суспензий графена под воздействием ультразвука (экслолиация) в присутствии фторсодержащего ПАВ, описанный в [7]. Основными преимуществами выбранной методики являются:

1. применение относительно несложной и легко масштабируемой технологии;

2. возможность нанесения плёнок на различные поверхности;

3. конечные результаты синтеза подходят для технологий печатной электроники.

На рис.1 представлена зависимость среднего размера частиц графита от времени эксфолиации в выбранной методике.

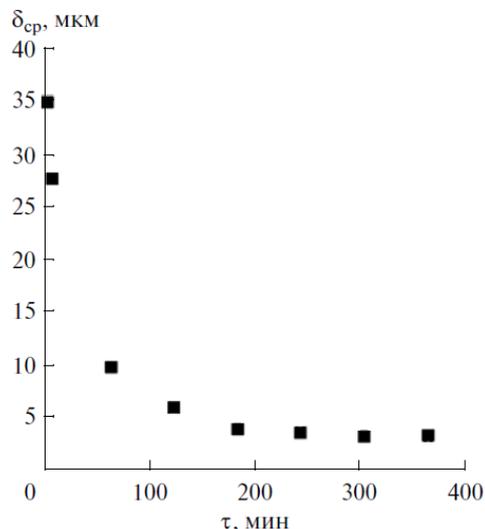


Рис.1. Изменение среднего размера частиц графита в процессе ультразвуковой обработки водной суспензии [7]

Суммарное время эксфолиации составляет 7 часов, так как согласно [7] после 6–7 часов исходные частицы графита, имеющие размеры порядка нескольких десятков микрон, уменьшаются до 3 мкм, что является предельным средним размером. Дальнейшее увеличение времени обработки не приводит к заметному изменению размеров частиц.

Кроме того, релевантность длительности процесса в 7 часов подтверждается экспериментальными исследованиями по измерению электрической проводимости суспензии графена во время эксфолиации (рис.2).

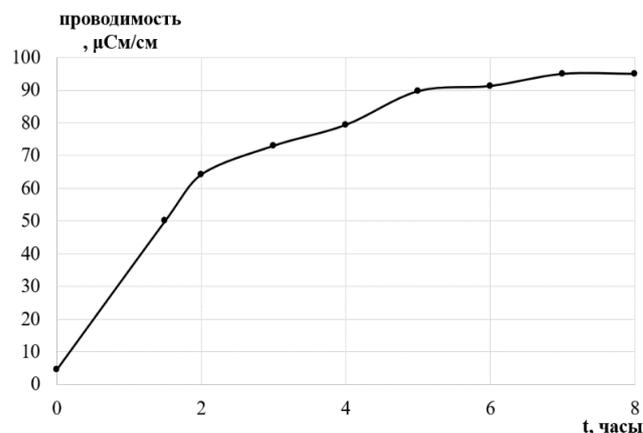


Рис.2. Изменение проводимости суспензии графена в процессе ультразвуковой обработки

Суспензии серебра

Суспензию серебряных наночастиц изготавливали методом ультразвукового диспергирования нанопорошка серебра в дистиллированной воде.

На первом этапе необходимо было установить влияние различных стабилизирующих агентов (ПАВ) на электрическую проводимость суспензий серебряных наночастиц.

Для этого были поставлены 3 серии синтезов с постоянными концентрациями серебра и ПАВ.

Данные по электрической проводимости сведены в таблицу 1:

Таблица 1. Электрическая проводимость в зависимости от ПАВ

ПВС	56,6 $\mu\text{См/см}$
PVP	40 $\mu\text{См/см}$
ZONYL	150 $\mu\text{См/см}$

Где:

- ПВС – поливиниловый спирт;
- PVP – поливинилпирролидон;
- ZONYL – фторсодержащее ПАВ.

Далее необходимо было установить влияние концентрации активного компонента, то есть серебряных наночастиц, на значения электрической проводимости (рис.3).

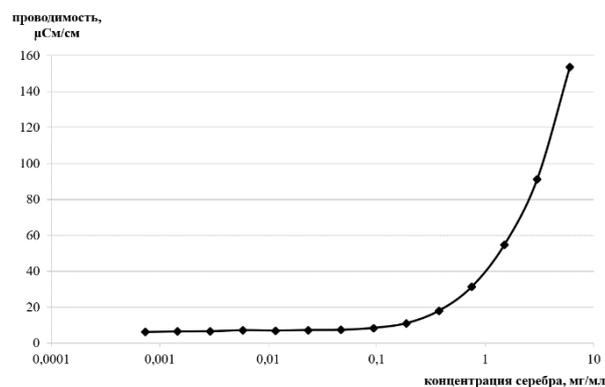


Рис.3. Концентрационная зависимость проводимости

Замечено, что в области низких концентраций значения электропроводности суспензий близки к значениям электропроводности растворителя.

Также наблюдается зависимость близкая к линейной в области высоких концентраций, однако насыщение не было достигнуто ввиду увеличения вязкости до консистенции паст.

Гибридные суспензии

Гибридные графен-серебряные суспензии изготавливались смешением в определённых пропорциях суспензий серебряных наночастиц и графеновых частиц.

Для исследования электрической проводимости необходимо было смешивать их в определённых пропорциях, регистрируя изменения проводимости.

Следующим шагом было сравнение экспериментальных значений электропроводности и рассчитанных по правилам смесей.

Данные по электропроводности гибридных суспензий представлены на рис.4.

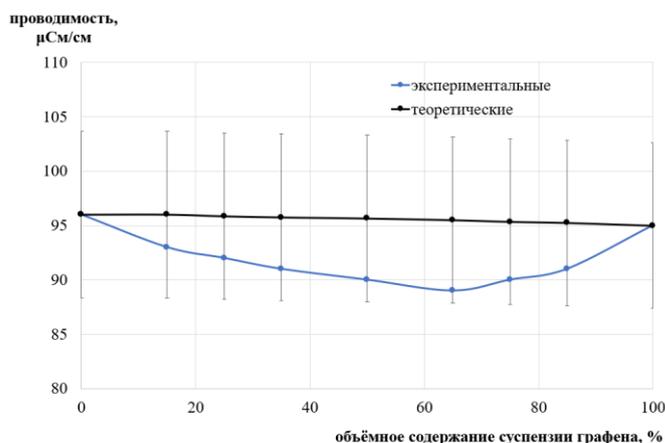


Рис.4. Экспериментальные и теоретические значения проводимости гибридных суспензий

Экспериментальные значения проводимостей гибридных суспензий находятся в пределах погрешности теоретических значений и отвечают правилам смесей и среднему арифметическому.

Заключение

1. Установлены общие подходы к изготовлению серебряных и графеновых чернил. На этапе синтеза частицы диспергируют в смеси растворителей и стабилизаторов, подвергают ультразвуковой обработке.

2. Установлено влияние различных поверхностно-активных веществ на результаты синтеза суспензий. ПАВ ZONYL обеспечивает большие значения электропроводности.

3. Установлено влияние концентрации серебряных наночастиц на конечную электропроводность суспензий при постоянной концентрации ПАВ.

4. Установлено, что электропроводность гибридных графен-серебряных систем изменяется по правилу смесей.

Список литературы

1. Wang X. et al. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids //Chemical Communications. – 2010. – Т. 46. – №. 25. – С. 4487–4489.
2. Malig J. et al. Wet chemistry of graphene //The Electrochemical Society Interface. – 2011. – Т. 20. – №. 1. – С. 53.
3. Ciesielski A., Samori P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation //Chemical Society Reviews. – 2014. – Т. 43. – №. 1. – С. 381–398.

4. He P., Derby B. Inkjet printing ultra-large graphene oxide flakes //2D Materials. – 2017. – T. 4. – №. 2. – C. 021021.

5. Huang L. et al. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors //Nano Research. – 2011. – T. 4. – №. 7. – C. 675–684.

6. Majee S. et al. Ink-jet printed highly conductive pristine graphene patterns achieved with water-based ink and aqueous doping processing //Carbon. – 2017. – T. 114. – C. 77–83.

7. Samoilov V. M. et al. Preparation of aqueous graphene suspensions by ultrasonication in the presence of a fluorine-containing surfactant //Inorganic Materials. – 2015. – T. 51. – №. 2. – C. 98–105.