文章编号:1007 - 4252(2023)02 - 0002 - 103 DOI:10.20027/j.gncq.2023.0010

Ag NPs/石墨烯导电油墨制备及其 RFID 标签设计、印刷和测试

朱 磊[1],周 亮[2],徐琴琴[1,*],郭 金[1],银建中[1]
(1. 大连理工大学化工学院,大连 116024;2. 希特普电子(上海)有限公司,上海 200120)

摘要:本研究通过机械剪切和超声相结合的方法,剥离天然鳞片石墨粉得到原始石墨烯,以 $AgNO_3$ 为前驱体,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂,葡萄糖为还原剂,在所得原始石墨烯(PG)溶液中原位生长 Ag 纳米颗粒(NPs),获得 Ag NPs/石墨烯复合材料。之后,将该复合材料作为导电填料,水性丙烯酸树脂作为连接料,通过添加适量消泡剂、流平剂和增稠剂等制备了水性环保导电油墨,发现印刷品在 150 ℃下烧结 20 min,其电阻率约为 1.43×10^{-6} Ω·m。最后,使用 HFSS 软件对射频识别(RFID)标签天线进行阻抗匹配设计,获得天线尺寸参数,将其定制图案用所得水性油墨进行丝网印刷获得标签天线,加装芯片制成半成品镶嵌(Inlay)并进行测试,其灵敏度可达-19.9 dBm,最佳读取距离 12 m,能满足多种应用场景下的使用需求。

关键词:石墨烯;纳米银;水性导电油墨;射频标签
中图分类号:TS802.3; TN41 **文献标志码**:A

Preparation of Ag NPs/graphene conductive ink and its use in RFID tag design, printing and testing

ZHU Lei[1], ZHOU Liang[2], XU Qin-qin[1,*], GUO Jin[1], YIN Jian-zhong[1]
(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Sidep Electronics (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 200120)

Abstract: In this study, natural flake graphite is exfoliated by mechanical shearing combined with ultrasonic to obtain pristine graphene (PG). Then, Ag nanoparticles (NPs) /graphene composites are synthesized by in-situ growing Ag NPs on PG with $AgNO_3$ as the precursor, polyvinylpyrrolidone (PVP) as the dispersant, and glucose as the reducing agent in the obtained PG solution. Afterward, Ag NPs/graphene is used as the conductive filler, and the waterborne acrylic resin is used as the binder to prepare waterborne environmentally friendly conductive ink, by adding the appropriate amount of defoamer, leveling agent and thickener etc. When the printed pattern is sintered at 150 ℃ for 20 min, its resistivity is about 1.43×10^{-6} Ω·m. Finally, the HFSS software is used to design the impedance matching of the radio

收稿日期:2023-02-17; **修订日期**:2023-03-24
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 21978043).
作者简介:朱 磊(1995-),男,硕士在读,主要研究方向为纳米材料与器件(E-mail:32045338@mail.dlut.edu.cn).
通信作者:徐琴琴(1982-),女,博士,副教授,主要研究方向为碳基导电油墨及其在印刷电子方面的应用(E-mail:qinqinxu@dlut.edu.cn).

frequency identification (RFID) tag antenna, then the antenna size parameters are obtained. The designed RFID tag antenna is printed by screen printing with the obtained water-based ink, and the chip is installed to make the tag semi-finished product Inlay. According to the testing data, the power on tag forward can reach -19.9 dBm, and the optimal reading range is 12 m, which can meet the needs of various application scenarios.

Key words: Graphene; Nano-silver; Waterborne conductive ink; RFID

0 引言

天线是射频识别(RFID)系统中的关键部件,一般采用铜、铝等金属材料制成,其制备过程包括化学刻蚀和电路板印刷,工艺复杂、制备周期长且产生较大环保压力[1]。此外,纯金属标签的机械、化学和热稳定性较差,在使用中容易损坏,进而产生大量电子垃圾[2]。采用印刷电子技术制备 RFID 标签天线,可满足其小型化、共形化和低成本的实际需求,近年来备受各界关注。

导电油墨是印刷电子技术中的关键材料[3,4],而导电油墨中决定其导电性能的核心组分是导电填料。银具有良好的导电性能、抗氧化性,是使用最广泛、市场最成熟的金属导电填料[5,6]。二维石墨烯由于其大表面积、高化学稳定性、优异的力热光电等性质,成为新型碳系导电油墨最重要的填料之一[7-9]。将这两种材料进行结合制备出 Ag NPs/石墨烯复合材料,比纯石墨烯更适合导电油墨制备,且可以降低印刷标签的制作成本,大幅减小其重量[10,11]。Ag NPs 可以桥接相邻的石墨烯片层,增强其导电性,金属颗粒生长到石墨烯片层之间,既可以减少与空气接触提高材料稳定性,又能够阻止石墨烯片层堆叠[12]。

本研究采用低速机械剪切和低功率超声相结合的方法制备原始石墨烯(PG),直接在所得产品溶液中加入 $AgNO_3$、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和葡萄糖,在 PG 上原位负载均匀的 Ag NPs,可避免使用氧化石墨烯作为初始物料,从而提高所得填料的导电性,且原位生长有利于材料稳定,避免物理吸附或静电吸附带来的颗粒脱落问题。在油墨的制备过程中,采用水性丙烯酸树脂作为连接料,通过消泡剂、pH 稳定剂、流平剂、增稠剂的合理复配,保证导电油墨具有良好的适印性。最后,采用 HFSS 软件对射频识别(RFID)标签天线进行阻抗匹配设计,获得天线尺寸参数,将定制图案用所得水性油墨进行丝网印刷获得标签天线,经退火处理后加装芯片制成半成品 Inlay,并进行灵敏度和读取距离测试。

1 实验部分

1.1 实验原料

$AgNO_3$、聚乙烯吡咯烷酮(PVP),AR 级,国药集团化学试剂有限公司;氨水,AR 级,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、葡萄糖,AR 级,天津市科密欧化学试剂有限公司;水性丙烯酸树脂,上海文华化工有限公司;流平剂(RM-2020)、pH 调节剂(AMP-95)、聚醚消泡剂(JM-90)、增稠剂(TC-65),广州润弘化工有限公司;天然鳞片石墨粉(1000 目),青岛金日来石墨有限公司。

1.2 Ag NPs/石墨烯复合材料制备

首先,将 0.5 g 天然鳞片石墨粉和 50 mL NMP 放入不锈钢反应釜中。将反应釜密封,用三叶型桨在室温下以 3000 rpm 的转速搅拌物料 3 h。然后将 NMP 和半剥离石墨粉的混合物进行水浴超声处理(KQ2200DB, 100 W, 40 kHz),功率 100 W,时间 1 h。分散液自然沉降 20 min,取 60 % 上部溶液待用(即石墨烯分散液)。称取一定量的 $AgNO_3$($AgNO_3$与天然鳞片石墨粉的质量比为 0.5 ~ 4)配置成银氨溶液,将石墨烯分散液和银氨溶液加入反应釜中,再加入一定量的 PVP (PVP 与 $AgNO_3$的摩尔比为 1 ~ 3),开启反应釜加热和搅拌。当温度达到30 ~ 70 ℃时,向反应釜中滴加葡萄糖溶液(0.3 ~ 2 mol/L)。反应一小时后,将混合物离心(10000 r/min, 10 min)并洗涤数次,然后放入 50 ℃烘箱干燥 4 h,得到 Ag NPs/石墨烯复合材料。

1.3 Ag NPs/石墨烯复合材料导电油墨制备

用天平分别称取水性丙烯酸树脂(12 wt %)、丙二醇(3 wt %)、流平剂(0.7 wt %)、pH 调节剂

(0.3 wt %)、Ag NPs/石墨烯复合材料(50 wt %)、消泡剂(0.5 wt %)、和去离子水(32 wt %),混合搅拌 30 min 以使填料和溶剂充分分散。上述搅拌完成后,再缓慢逐滴加入增稠剂(1.5 wt %),以调整油墨的粘度和丝网印刷的适印性,如图 1 a 所示。增稠剂滴加完成后继续搅拌 30 min,制备所得导电油墨如图 1 b 所示。

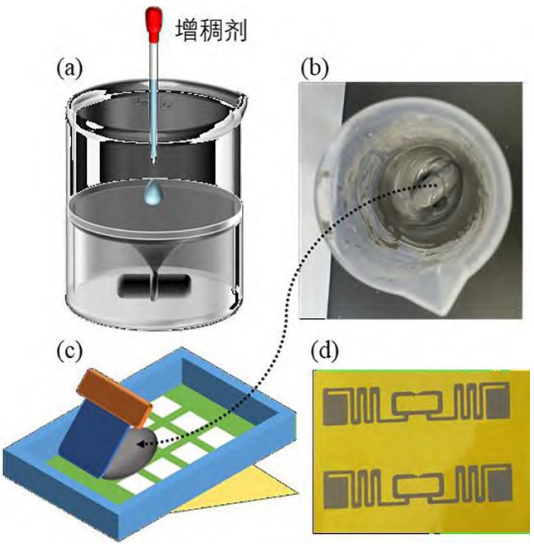

图 1　天线制备过程:(a)Ag NPs/石墨烯复合导电油墨制备示意图;(b)制备的 Ag NPs/石墨烯复合导电油墨照片;(c)丝网印刷示意图;(d)在 PI 薄膜上印刷的天线

Fig. 1Preparation process of antenna: (a) Preparation schematic of Ag NPs/graphene composites conductive ink; (b) Photographs of Ag NPs/graphene composites conductive ink prepared; (c) The schematic of screen printing; (d) Antennas printed on PI film

1.4　RFID 标签天线设计

在 RFID 系统中,标签天线接收来自读卡器的信号,并将信号传输至芯片。当功率足以激活芯片时,芯片的调制和后向散射过程被触发,后向散射功率通过标签天线传输回读卡器[13]。在标签天线设计中,天线的功率反射系数 S_{11} 和功率传输系数 τ 描述了天线到芯片的功率传输比,可通过以下公式计算:

$$S_{11} = \frac{Z_c - Z_a^*}{Z_c + Z_a} \tag{1}$$

$$\tau = 1 - |S_{11}|^2 = \frac{4R_a R_c}{|Z_a + Z_c|^2} \tag{2}$$

其中 $Z_a = R_a + jX_a$ 和 $Z_c = R_c + jX_c$ 分别是天线的输入复阻抗和芯片的特征复阻抗。根据共轭匹配原理,当 $Z_a = Z_c^*$,即 $\tau = 1$ 时,传递给芯片的功率达到最大值。然而,在标签生产中,由于制造公差,天线和芯片之间的完全共轭匹配无法在整个 UHF 频带内实现。因此,天线设计通常选择中心频率的共轭匹配值[14]。

本文所设计的标签天线与坤锐电子 qstar 7u 进行阻抗匹配设计,该芯片在工作频率为 915 MHz 时的输入阻抗 $Z_c = 6 - j140\Omega$,本文的天线设计目标为在 860–960 MHz 频段上,在频点 900 MHz 附近与芯片实现阻抗匹配使用 HFSS 对天线进行建模,在模拟中,假设天线的电导率和厚度是恒定的,天线固定在 PI 膜上,PI 膜厚度为 0.03 mm,介电常数为 3.2,弹性模量为 2.76 GPa。根据复阻抗、天线增益和辐射方向图的仿真结果,选择优化设计方案。

1.5　丝网印刷制作 RFID 标签天线

根据所设计的标签天线图案定制网版(200 目),使用所制备导电油墨在 PI 基底上印刷得到天线,如图 1 d 所示。丝网印刷工艺如图 1 c 所示,丝印刮刀速度为 ~ 40 mm s^{-1},刮刀压力为 ~30 N,刮刀角度为 ~45°。将印刷得到的天线用马弗炉在 80 ~ 250 ℃下退火 10 ~30 min 以提高天线导电性,最后使用半自动绑定机将退火后的标签天线与芯片完成导电胶分散和倒装芯片键合,得到 RFID 标签半成品 Inlay,如图 2 所示。

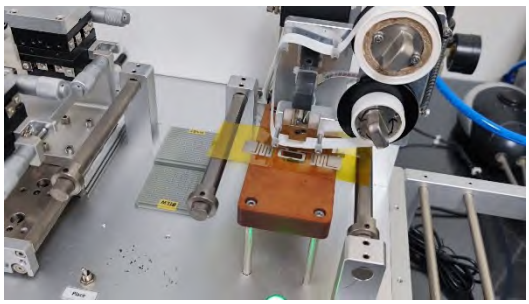

图 2　倒装芯片键合

Fig. 2 Flip chip bonding

1.6　结构表征与性能测试

扫描电子显微镜(SEM)表征:使用 SU 5000 扫描电子显微镜对 Ag NPs/石墨烯复合材料的表面形貌进行表征。

X · 射线衍射仪(XRD)表征:使用 D/Max 2400

X·射线衍射仪对 Ag NPs/石墨烯复合材料衍射峰的位置和强度进行表征。

紫外-可见光吸收光谱表征:使用 Lambda 750S 紫外/可见/近红外分光光度计对 Ag NPs/石墨烯复合材料中 Ag NPs 的光吸收特性进行表征。

拉曼光谱表征:使用 DXR Microscope 激光共聚焦显微拉曼光谱仪对石墨烯的缺陷进行表征。

油墨导电性测试:将印制好的图案平置于 HPS 2662 四点探针分析仪探头下测试方阻,用螺旋测微仪测量涂层厚度,进而计算出涂层的电阻率。

油墨流变性表征:使用 AR2000ex 高级流变仪对油墨进行流变性能测试。流变仪使用半径为 60 mm的不锈钢平板夹具,夹具与测试平台的间距设定为 1 mm,剪切速率的范围设定为 0.1 s^{-1}-1000 s^{-1}。

RFID 标签灵敏度和读取距离测试:使用 Voyantic Tagformance Pro RFID 测量系统在电波暗室中进行标签灵敏度和读取距离测量。

2 结果与讨论

2.1 Ag NPs/石墨烯复合材料的表征

实验发现,PVP 与 $AgNO_3$ 的摩尔比为 1.5:1、$AgNO_3$ 与石墨粉的质量比为 2:1、葡萄糖浓度为 0.3 mol/L 和反应温度 60 ℃条件下,所制备的 Ag NPs/石墨烯复合材料中 Ag 纳米颗粒粒径最小且分散最为均匀,对该样品进行表征如下。

如图 3 所示为所制备的 Ag NPs/石墨烯复合材料的 XRD 图谱。通过与 Jade 软件中的 PDF 卡片对比可知,合成的 Ag 纳米颗粒的(111)、(200)、(220)、(311)、(222) 5 个衍射峰的位置和强度与银(JCPDS No. 04-0783)的衍射峰一致[15],并且可以清晰地看到石墨烯的特征衍射峰,没有观察到其他杂质衍射峰。

图 4a 和 b 分别为 Ag NPs/石墨烯复合材料和纯石墨烯的拉曼光谱。文献报道,在石墨烯的拉曼光谱中,G 峰由有序 sp^2 碳原子的 E_{2g} 振动引起,代表石墨化程度,而 D 峰代表 sp^3 碳原子和含氧官能团引起的边缘缺陷,可据此判断氧化程度,可以用 D 峰和 G 峰强度的比值(I_D/I_G)来分析石墨烯的还原程度[16]。本文通过机械剪切和超声剥离得到的石墨烯,其 D 峰和 G 峰分别出现在 1342.4 cm^{-1} 和 1567.9 cm^{-1}(图 4 b, I_D=59.4, I_G=430.0)处, R=I_D/I_G=0.14 远低于文献中的 R 值[17],说明所得石墨烯缺陷较少。从图 4 a 可以看出,Ag NPs/石墨烯复合材料在 1352.0 cm^{-1} 和 1578.6 cm^{-1} 处出现了 D 峰和 G 峰,两个峰的强度远高于原始石墨烯(图 4 a 阴影部分),说明 Ag NPs 吸附在石墨烯上,起到增强其拉曼信号的作用。

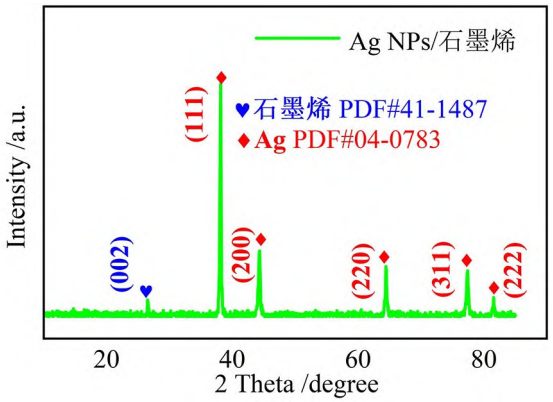

图 3 Ag NPs/石墨烯复合材料的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of Ag NPs/graphene composites

图 5 a 为 Ag NPs/石墨烯复合材料的紫外-可见吸收光谱图。根据 Mie 理论[18],表面等离子体共振引起的吸收峰的位置和形状在很大程度上取决于金属纳米颗粒的性质,如粒径、形状和聚集状态。从图可以看出,紫外吸收峰的位置约在 428 nm 处,峰形对称而尖锐,且长波区的强度很低,表明 Ag 纳米粒子分散性良好,尺寸分布窄[19]。图 5 b 为 Ag NPs/石墨烯复合材料的扫描电镜图,可以看出银纳米颗粒分散在石墨烯片上和石墨烯片层的搭接处,分散性良好且基本没有团聚现象发生。图 5 b 中的插图为在扫描电镜图中随机选取了 100 个 Ag 纳米颗粒进行的粒径统计结果,可以看出纳米银的尺寸呈现出正态分布,主要集中在 40-70 nm,尺寸分布较为均一,平均颗粒尺寸约为 56 nm。

2.2 导电油墨方阻测试

实验发现,在 150 ℃、20 min 的退火条件下所得到的印刷图案电阻最小。使用四探针方阻仪,对该退火条件下的导电油墨印制图案任意选 5 个点进行测量,测出涂层的方阻 R_s 后取平均值,再以螺旋测微仪在样品上任取 5 个点测出其厚度 w 并计算出

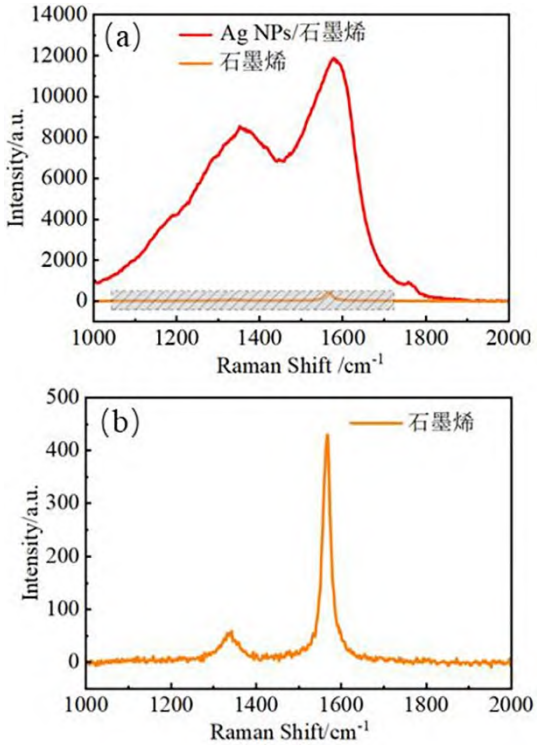

图 4　(a) Ag NPs/石墨烯复合材料拉曼谱图;(b)石墨烯的拉曼谱图((a 图阴影部分曲线的放大))

Fig. 4　(a) Raman spectra of Ag NPs/graphene composites; (b) Raman spectra of graphene (amplification of the curve of the shadow part of (a))

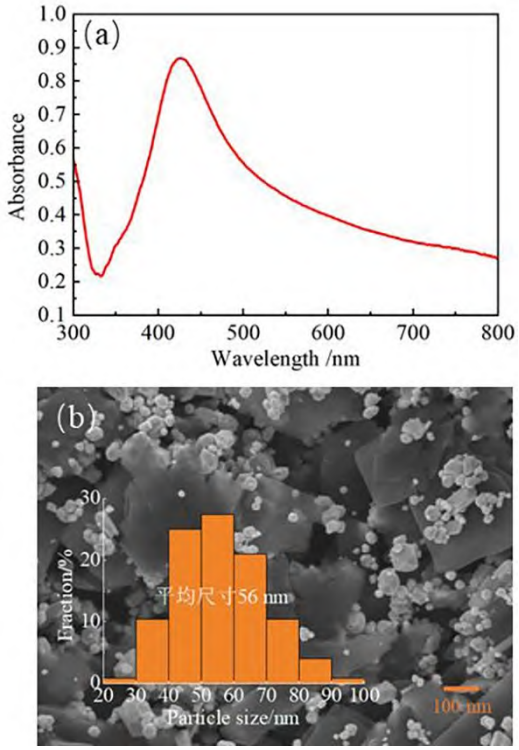

图 5　(a) Ag NPs/石墨烯复合材料紫外-可见吸收光谱;(b) Ag NPs/石墨烯复合材料的 SEM 图片(插图:纳米银的平均粒径统计结果)

Fig. 5　(a) UV-vis absorption spectra of Ag NPs/graphene composites; (b) SEM images of Ag NPs/graphene composites (inset: statistical results of the average particle size of silver nanoparticles)

平均值,结果见表 1,然后根据公式(3)便可计算出涂层的电阻率 ρ。

$$R_s = \frac{\rho}{w} \qquad (3)$$

表 1　涂层厚度和方阻

Table 1 coating thickness and sheet resistance

次数	涂层厚度 w/mm	方阻 R_s/mΩ sq^{-1}
1	0.058	24.8
2	0.057	25.2
3	0.056	25.2
4	0.058	24.7
5	0.058	26.4
平均	0.0574	24.9

经计算得,$\rho = R_s \times w \approx 1.43 \times 10^{-6}$ Ω · m

2.3　导电油墨流变性测试

对于丝网印刷工艺来说,在印刷准备阶段,需要把油墨转移到网板上,转移后要求油墨在网板上不能发生流动,更不能通过网板渗透到网板背后,这就要求油墨在低剪切速率时具有较高的粘度;在印刷过程中,刮板带动油墨运动使油墨透过网孔转移到基底上,这时刮刀给油墨施加了剪切力,这就要求油墨在高剪切速率下具有较低的粘度,从而方便油墨顺利透过网孔转移到基底上。

如下图 6 所示为测得的导电油墨的粘度与剪切速速的关系。如图可知,油墨的粘度随着剪切速率的增加逐渐降低,表现出剪切变稀的现象,呈现假塑性流动。本文所制备的油墨在剪切速率为 0.1 s^{-1} 时的粘度为 886.3 Pa · s,有利于油墨在储存、转移等低剪切速率行为下的稳定性。在剪切速率为 251.2 s^{-1} 时,油墨的粘度降为 0.3196 Pa · s,相比于

低剪切速率时的粘度急剧减小,从而保证了油墨在丝网印刷过程中能够顺利通过网孔,减少堵板的现象。

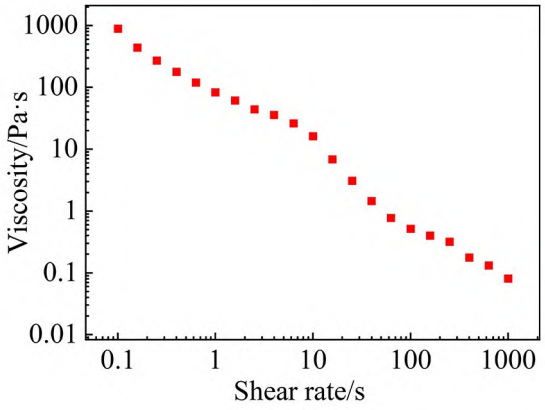

图 6 导电油墨的粘度与剪切速率关系

Fig. 6 Relationship between viscosity and shear rate of conductive ink

2.4 标签天线设计

本文所选的标签芯片在工作频率为 915 MHz 时的输入阻抗 $Z_c = 6 - j140\ \Omega$,因此天线的设计应依据此芯片的阻抗进行阻抗匹配设计。

使用 HFSS 软件对天线的参数进行设计模拟,图 7 为设计所得到的天线版图。图 8 为模拟所得到的天线的 S_{11} 参数,由图可知,天线的谐振频率为 902 MHz,谐振点处的回波损耗为 -42.02 dB。图 9 为模拟的天线输入阻抗的结果,可以看出,天线在 900 MHz 处的输入阻抗为 $Z_a = 2 + j151\ \Omega$。图 10 为模拟的天线在 900 MHz 处所能实现的增益的模拟结果,从结果可以看出,天线所能实现的最大增益为 1.14 dB。

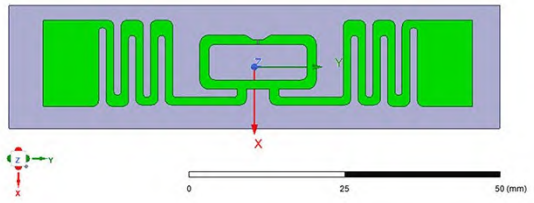

图 7 天线设计版图

Fig. 7 Design layout of the antenna

2.5 RFID 标签性能测试

天线与芯片之间良好的共轭复阻抗匹配只能说明功率从天线有效地传输到芯片,但并不能证实功率从天线有效地辐射到自由空间[20]。标签的性能

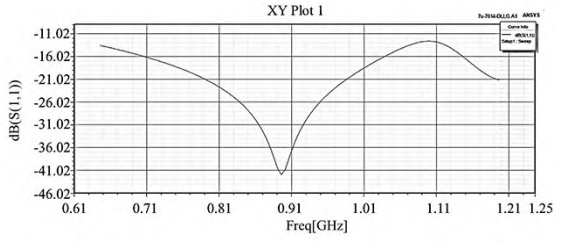

图 8 模拟天线的谐振频率及 S_{11} 参数

Fig. 8 The resonant frequency and S_{11} parameters of the simulated antenna

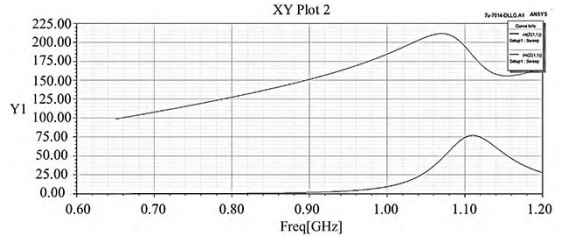

图 9 标签天线的输入阻抗

Fig. 9 Input impedance of tag antenna

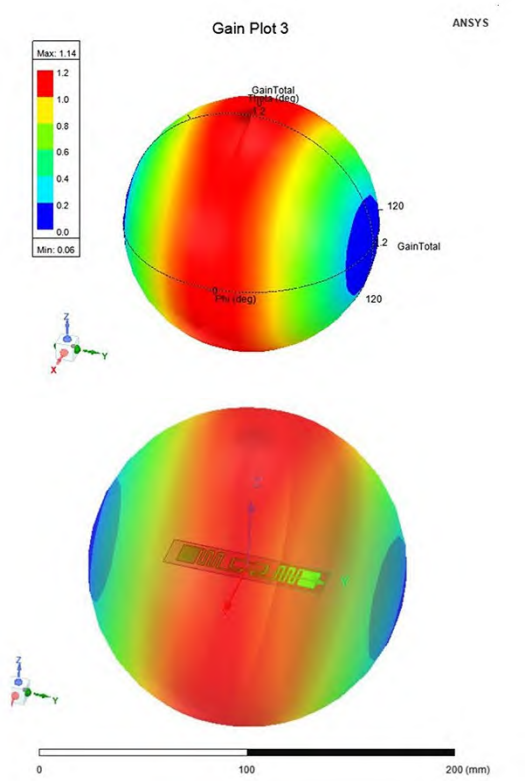

图 10 标签天线的 3D 增益方向图

Fig. 10 3D gain pattern of tag antenna

测试是为了了解标签能工作多远,这个参数应该与标签芯片选型、标签天线设计、阅读器天线增益、工作频率等有关系[21]。使用 Voyantic Tagformance Pro RFID 测量系统在电波暗室中进行标签灵敏度和读取距离测量,阅读器的发射功率范围为 0 dBm 至 33 dBm,接收器的灵敏度为-70 dBm。

2.5.1RFID 标签灵敏度测试

标签的灵敏度指的是可以激活标签的最小功率,灵敏度越小,表示激活标签需要的能量越小,标签的性能越好。当标签获得的能量大于等于其自身灵敏度时,阅读器可以获得标签的应答,当标签获得的能量小于自身灵敏度时,则阅读器无法获得标签的应答。因此可以通过调节标签获得的能量大小寻找到刚刚可以激活标签的临界点,这个临界点就是标签的灵敏度。调节标签获得的能量可以通过多种方式,包括调节标签与阅读器的距离、更换阅读器天线或改变阅读器的输出功率[22]。在此,我们通过更改阅读器的输出功率调节标签处的能量强度,固定在标签性能测试系统中阅读器天线的增益及位置、标签摆放的位置、测试环境等。选择一个固定频率后,调节阅读器输出功率可以寻找激活标签的临界点对应的功率 P_t,然后更改下一个频率点,继续寻找标签在该频点对应临界点的功率 P_t。

根据 Friis 传输公式,

$$P_r = \frac{P_t G_t G_r c^2}{(4\pi R f)^2} \tag{4}$$

将标签看成一个整体,可以变形为:

$$P_r = \frac{P_t G_t c^2}{(4\pi R f)^2} \tag{5}$$

式中:P_r为标签天线处收到的能量,dBm;P_t为标签接收到得能量由阅读器的输出功率,dBm;G_t为阅读器的天线增益,dBi;R 为阅读器距离标签的距离,m;f 为工作频率,MHz。

当所有要测的频点都测试之后,可以得到标签启动功率(临界值是阅读器的输出功率)与频率的关系,将上述参数通过式(5)计算出不同频点 P_r的值,即可得到标签灵敏度与频率的曲线图,如下图 11 a 所示。分别测试了标签在不同使用载体下的灵敏度,包括直接测试,放在牛仔裤上测试和放在纸盒上进行测试。整个 UHF 频段(860 MHz ~ 960 MHz),直接测试和固定在纸盒上进行测试所得到的灵敏度的结果具有相同的变化趋势,大概在 890 MHz 附近灵敏度最小。固定在牛仔裤上标签的灵敏度测试结果相对平缓,在整个 UHF 频段大致呈现出逐渐减小的趋势,在 960 MHz 附近灵敏度最小。

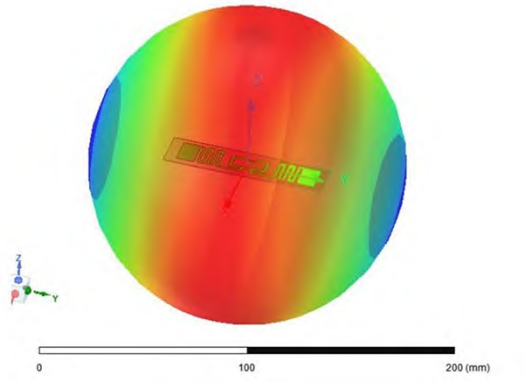

图 11　标签在不同使用载体上的性能测试结果:(a)标签在不同使用载体上的灵敏度;(b)标签在不同使用载体上的读取距离

Fig. 11 Performance test results of tags on different carriers: (a) Power on tag forward on different carriers; (b) The reading range of tags on different carriers

2.5.2 RFID 标签读取距离测试

读取距离是 RFID 标签最重要的参数之一。用 L_{fwd}表示前向损耗包括自由空间和电缆损耗,校准期间测量 L_{fwd}以消除电缆损耗的影响。测量的阈值功率用 P_{th}表示,发射功率以 0.1 dBm 的步长递增,直到激活测试标签,此时发射功率值为 P_{th},最后,阅读器接收到标签的反向散射。频率以 1 MHz 的步幅从 800 MHz 扫到 1000 MHz。标签读取范围 R_{t}定义为标签可在自由空间内向前读取的最大距离[23],可根据 Friss 公式计算:

$$R_t = \frac{\lambda}{4\pi}\sqrt{\frac{P_r G_r G_t}{P_t}} = \frac{\lambda}{4\pi}\sqrt{\frac{EIRP}{P_{th} L_{fwd}}} \tag{6}$$

式中:λ 是自由空间中工作频率的波长,m;P_{r}是阅读器的辐射功率,dBm;G_{r}是阅读器的实现增益,dBi;P_{t}是标签的辐射功率,dBm;G_{t}分别是标签的实现增益,dBi;EIRP 是等效的各向同性辐射功率,中国和欧洲的 EIRP 默认值为 3.28 W[24];P_{th}是测量的阈值功率,dBm。

分别测试了标签在不同使用载体下的读取距离,测试得到的结果如图 11 b 所示。可以看出,直接测试的标签在 894 MHz 下得到了最佳的读取距离是 12 m,在整个 UHF 频段所能够达到的最小读

取距离为 7.3 m。将标签固定在纸盒上进行测试，也得到了与直接测试相近的数据。将标签固定在牛仔裤上进行测试，在整个 UHF 频段所能够达到的最小读取距离仍然大于 9.4 m，说明所制作的标签在多种应用场景下都能够表现出优异的性能。

3 结论

在本文研究中，采用低速机械剪切和低功率超声相结合的方法，直接剥离天然鳞片石墨粉获得高质量 PG，并在 PG 溶液中原位生长 Ag NPs，成功制备 Ag NPs/石墨烯复合材料，其最佳条件为 PVP 与 $AgNO_3$ 摩尔比 1.5∶1，$AgNO_3$ 与石墨粉质量比 2∶1，还原剂葡萄糖浓度 0.3 mol/L，反应温度 60 ℃。在最优制备条件下，Ag NPs 平均粒径为 56 nm，较为均匀地附着在石墨烯片上。该方法避免使用氧化石墨烯为初始物料，提高产品导电性能。使用该复合材料作为填料制备水性导电油墨，配方为水性丙烯酸树脂(12 wt %)、丙二醇(3 wt %)、流平剂(0.7 wt %)、pH 调节剂(0.3 wt %)、Ag NPs/石墨烯复合材料(50 wt %)、消泡剂(0.5 wt %)、去离子水(32 wt %)、增稠剂(1.5 wt %)，所得油墨具有良好的适印性，印刷品在 150 ℃下烧结 20 min，其电阻率约为 1.43×10^{-6} Ω · m。使用 HFSS 软件对射频识别(RFID)标签天线进行阻抗匹配设计，获得天线尺寸参数，将定制图案用所得水性油墨进行丝网印刷获得标签天线，加装芯片制成半成品镶嵌(Inlay)并进行测试，其灵敏度可达-19.9 dBm，最佳读取距离 12 m。所制备的 Ag NPs/石墨烯复合材料水性导电油墨在柔性电子器件印刷方面具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Occhiuzzi C, Caizzone S, Marrocco G. Passive UHF RFID antennas for sensing applications: Principles, methods, and classifcations[J]. IEEE Antennas and Propagation Magazine. 2013, 55(6): 14-34.

[2] Jang S, Rahman M. Effect of sintering atmospheres on printed silver nanoparticle patterns for flexible electronics application[J]. Applied physics. A, Materials science & processing. 2021, 127(10).

[3] Akbari M, Sydanheimo L, Rahmat-Sami Y, et al. Implementation and performance evaluation of graphene-based passive UHF RFID textile tags[C]. IEEE, 2016.

[4] Janeczek K, Kozioł G, Serzysko T, et al. Investigation of RFID tag antennas printed on flexible substrates using two types of conductive pastes[C]. IEEE, 2010.

[5] Wei L, Lu J, Xu H, et al. Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications[J]. Drug Discovery Today. 2015, 20(5): 595-601.

[6] Beyene H D, Werkneh A A, Bezabh H K, et al. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review[J]. Sustainable Materials and Technologies. 2017, 13: 18-23.

[7] Wu X, Niu F, Zhong A, et al. Highly sensitive strain sensors based on hollow packaged silver nanoparticle-decorated three-dimensional graphene foams for wearable electronics[J]. RSC Adv. 2019, 9(68): 39958-39964.

[8] He Y, Wu D, Zhou M, et al. Wearable Strain Sensors Based on a Porous Polydimethylsiloxane Hybrid with Carbon Nanotubes and Graphene[J]. ACS applied materials & interfaces. 2021, 13(13): 15572-15583.

[9] Maurya D, Khaleghian S, Sriramdas R, et al. 3D printed graphene-based self-powered strain sensors for smart tires in autonomous vehicles[J]. Nat Commun. 2020, 11(1): 5392.

[10] Shaikh A, Parida S, Böhm S. One step eco-friendly synthesis of Ag-reduced graphene oxide nanocomposite by phytoreduction for sensitive nitrite determination[J]. RSC advances. 2016, 6(12): 1383-1391.

[11] Chettri P, Vendamani V S, Tripathi A, et al. Green synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide using Psidium guajava and its application in SERS for the detection of methylene blue[J]. Applied Surface Science. 2017, 406: 312-318.

[12] 王志刚，徐琴琴，银建中，等. 一步法制备 AgNPs@石墨烯及其在柔性应力传感器方面的应用[J]. 精细化工. 2021, 38(11): 2247-2251.

[13] Rao K V S, Nikitin P V, Lam S F. Antenna design for UHF RFID tags: a review and a practical application[J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation. 2005, 53(12): 3870-3876.

[14] Zhang B, Zhang C, Wang Y, et al. Flexible Anti-Metal RFID Tag Antenna Based on High-Conductivity Graphene Assembly Film[J]. Sensors (Basel). 2021, 21(4).

[15] Yang W, Wang C, Arrighi V, et al. One step synthesis of a hybrid Ag/rGO conductive ink using a complexation-covalent bonding based approach[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017, 28(11): 8218-8230.

[16] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra

of disordered and amorphous carbon[J]. Physical Review B. 2000, 61(20): 14095-14107.

[17] Li H, Pang S, Feng X, et al. Polyoxometalate assisted photoreduction of graphene oxide and its nanocomposite formation[J]. Chemical Communications. 2010, 46(34): 6243.

[18] Zhang Z, Zhang X, Xin Z, et al. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics[J]. Nanotechnology. 2011, 22(42): 425601.

[19] Desai R, Mankad V, Gupta S K, et al. Size Distribution of Silver Naoparticles: UV-Visible Spectroscopic Assessment[J]. International Journal of Nanoscience. 2019.

[20] Zhang B, Tang X, Zhang J, et al. Long read range and flexible UHF RFID tag antenna made of high conductivity graphene-based film[J]. International journal of RF and microwave computer-aided engineering. 2020, 30(1): n/a-n/a.

[21] Zhang B, Wang Z, Song R, et al. Passive UHF RFID tags made with graphene assembly film-based antennas[J]. Carbon. 2021, 178: 803-809.

[22] Zhang J, Tian G Y, Marindra A M, et al. A Review of Passive RFID Tag Antenna-Based Sensors and Systems for Structural Health Monitoring Applications[J]. Sensors (Basel). 2017, 17(2).

[23] Nikitin P V, Rao K V S, Martinez R, et al. Sensitivity and Impedance Measurements of UHF RFID Chips[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 2009, 57(5): 1297-1302.

[24] Zhang B, Zhang C, Wang Y, et al. Flexible Anti-Metal RFID Tag Antenna Based on High-Conductivity Graphene Assembly Film[J]. Sensors. 2021, 21(4): 1513.