

Desarrollo de Tintas Conductoras a Base de Óxido de Grafeno y Nanopartículas de Metales y su Uso para Dispositivos Electrónicos Flexibles

Development of Conductive Inks based on Graphene Oxide and Metal Nanoparticles and Their Use for Flexible Electronics Devices

Euclides Velazco, PhD¹, José Isaías Salas Hernández, PhD², and Eduardo Rodríguez Araque, PhD²

¹Universidad de Oriente, Venezuela, ejvelazcor@gmail.com

²Fundación Universitaria Cafam, Colombia, jose.salas@unicafam.edu.co, Eduardo.rodriqueza@unicafam.edu.co

Resumen— El diseño de nuevos dispositivos electrónicos ha sido un incansable proceso de investigación en lo que va del siglo XXI. El desarrollo de las tintas conductoras se ha constituido como una de las más viables alternativas en estos diseños, por lo que nuevas formulaciones se han presentado en el mundo científico desde hace varios años. Uno de los principales constituyentes que más se ha estado utilizando en la formulación de estas tintas conductoras lo ha constituido el óxido de grafeno (OG). Esto, debido a las excepcionales propiedades que presenta este nanomaterial. Más aún, si el óxido de grafeno es modificado con nanopartículas de metales (NPM), sus propiedades conductoras se ven considerablemente incrementadas. La implementación de tintas conductoras a base de óxido de grafeno con nanopartículas de metales (OG/NPM) se ha convertido en tema de estudio científico en la actualidad y el desarrollo de estas tintas a base de agua permite abaratar costos en su producción. En tal sentido, el objetivo principal del proyecto es el desarrollo de una tinta conductora formulada a base de óxido de grafeno (OG) modificado con nanopartículas de metales (NPM) (principalmente Ag, Au, Cu, Ni, Zn o Nb), de tal manera de modificar las propiedades conductoras del óxido de grafeno y que tenga las características adecuadas para ser adheridas sobre diferentes fibras (naturales y/o sintéticas). Esto, con la finalidad de lograr un material adecuado para el diseño de sistemas electrónicos flexibles.

Palabras Clave—Grafeno, nanopartículas, tintas, dispositivos electrónicos.

Abstract— The design of new electronic devices has been a tireless research process so far in the twenty-first century. The development of conductive inks has become one of the most viable alternatives in these designs, so new formulations have been presented in the scientific world for several years. One of the main constituents that has been used most in the formulation of these conductive inks has been graphene oxide (OG). This is due to the exceptional properties that this nanomaterial presents. Moreover, if graphene oxide is modified with metal nanoparticles (NPM), its conductive properties are greatly increased. The implementation of conductive inks based on graphene oxide with metal nanoparticles (OG/NPM) has become a subject of scientific study today and the development of these water-based inks allows to reduce costs in their production. In this sense, the main objective of the project is the development of a conductive ink formulated based on graphene oxide (OG) modified with metal nanoparticles (NPM) (mainly Ag, Au, Cu, Ni, Zn, or Nb), in such a way as to modify the conductive

properties of graphene oxide and that it has the appropriate characteristics to adhere on different fibers (natural and/or synthetic). This is to achieve a suitable material for the design of flexible electronic systems.

Keywords— Graphene, nanoparticles, ink, electronic devices

I. INTRODUCCIÓN

Las tintas conductoras, por lo general, son suspensiones de nanomateriales que tienen la capacidad de conducir la corriente eléctrica. Estos nanomateriales, que le inculcan la capacidad conductora a la tinta, se encuentran suspendidas en un solvente, generalmente agua, con la ayuda de un surfactante o polímero como estabilizante [1].

En los tiempos actuales, el desarrollo de tintas conductoras ha tenido un considerable auge, en virtud de su uso para el diseño de dispositivos y sistemas electrónicos flexibles, lo que ha incrementado la producción de este tipo de sistemas, debido a diversos factores que le aportan, tales como robustez, flexibilidad, peso ligero, portabilidad y bajo costo de producción en comparación con el proceso de producción de dispositivos rígidos, menor desperdicio de material, alto patrón de resolución y fácil control del diseño mediante el ajuste de unos pocos parámetros. Todo esto basado en la necesidad de producir dispositivos más pequeños, flexibles, delgados, rápidos y de mucha mejor eficiencia [2].

La versatilidad de estas tintas radica en que ha permitido fabricar diversidad de dispositivos electrónicos, los cuales incluyen circuitos impresos, sensores portátiles para controles remotos de monitorización sanitaria, electrodos flexibles, células fotovoltaicas, pantallas flexibles, diodos emisores de luz orgánicos (OLED, por sus siglas en inglés), transistores de películas delgadas, textiles inteligentes, entre otros [3].

Las principales propiedades que debe presentar una tinta conductora es que esta debe ser económica y fácil de preparar, que sea estable y presente una baja viscosidad, fácil adherencia con el sustrato y presentar una alta conductividad tanto antes como después de ser impresa en el sustrato. De allí que las tintas conductoras se formulan en un apropiado solvente o mezcla de solventes que no se evapore con facilidad, esto con la finalidad

de evitar que la tinta se seque rápidamente. Además, incluyen agentes aglutinantes, surfactantes o polímeros que actúan como estabilizantes de la tinta [1].

Se han fabricado numerosas clases de tintas conductoras a partir de diferentes materiales, tales como polímeros, nanotubos de carbono y nanopartículas de metales. Sin embargo, uno de los principales nanomateriales de amplio uso en la actualidad como componente de las tintas conductoras es el grafeno. Esto es debido, principalmente, a que el grafeno presenta una alta conductividad, es un nanomaterial químicamente estable y flexible y posee una alta durabilidad mecánica [2][4][5].

El grafeno es una capa atómica única de átomos de carbono empaquetados en una estructura tipo panal de abeja bidimensional (2D) con longitudes de enlace C – C de $\sim 1,42 \text{ \AA}$ y área superficial específica de $\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Los átomos de carbono se disponen en una estructura hexagonal creando una hoja de carbono con hibridación sp^2 fuertemente unidos. El grafeno ha sido considerado como el material más delgado, flexible y resistente conocido que conduce muy bien el calor y la electricidad. Su espesor de una monocapa de grafeno es de $0,34 \text{ nm}$ hasta algunos micrómetros.

Por otro lado, el grafeno presenta unas extraordinarias propiedades ópticas, al presentar una transmitancia de $\sim 97,7\%$ y alta movilidad de electrones, de $\sim 200,000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$. De allí que los materiales a base de grafeno pueden actuar como semiconductores, debido a sus extraordinarias propiedades conductoras. Además, presenta un alto módulo de Young ($0,5 \text{ TPa}$) y límite elástico (1 TPa), lo que lo convierte en un material 100 veces más fuerte que el acero [6].

El óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGr) son considerados las dos formas principales para obtener formas laminar y multilaminar del grafeno. De allí, que el grafeno se obtiene, básicamente, por la oxidación de grafito en óxido de grafito, el cual puede ser fácilmente exfoliado en hojas o láminas individuales de óxido de grafeno (OG). Éstas, a su vez, pueden ser sometidas a un apropiado proceso de reducción para remover los grupos funcionales basados en oxígeno para formar láminas de óxido de grafeno reducido (OGr), el cual es considerado un apropiado material tipo grafeno [7].

La versatilidad de sus propiedades lo hacen un material con un amplio rango de aplicaciones, las cuales incluyen la separación de gases (gas natural, hidrógeno, aire, CO_2), desalinización y purificación de aguas, dispositivos para almacenamiento de energía (baterías, supercapacitores) y otras aplicaciones tecnológicas (sensores, electrodos transparentes) [6].

La síntesis de grafeno soportando nanopartículas de metales y su posterior uso como principal aditivo para tintas conductoras ya ha ganado terreno en el mundo científico. Los principales trabajos se han enfocado en los sistemas híbridos basados en nanopartículas de Ag. Lo anterior debido a que, las tintas a base de Ag son de menor costo, comparable a las formuladas con Au o Pt [8].

Los autores en [9] prepararon tintas conductoras de OGr y nanopartículas de Ag con morfologías de nanotriángulos y nanopoliedros, con la utilización de agua como solvente de la tinta. Adicionalmente, el OG actuó como dispersante y estabilizante. Los patrones de OGr/Ag impresos mostraron poseer una baja resistencia de $170 \text{ } \Omega/\text{m}$.

En [10] se reportó la síntesis de compósitos OGr/Ag como componente de tintas conductoras. Los resultados de este trabajo arrojaron que las tintas desarrolladas presentaban una conductividad óptima de $2,0 \times 10^3 \text{ S/m}$ y una resistividad de $0,5 \text{ k}\Omega\text{m}$, y que el proceso de curado de la tinta a 100°C jugó un importante papel en mejorar la conductividad de la película OGr/Ag impresa en el sustrato.

En [11] reportaron recientemente tintas conductoras formuladas a partir de híbridos de grafeno/Ag. En dicho trabajo encontraron que una fuerte interacción entre las nanopartículas de Ag y las capas de grafeno previenen la formación de estructuras en forma de islas en las películas de tinta, especialmente cuando es tratada a alta temperatura. Por otro lado, la conductividad más alta registrada para las tintas que formularon variaba en un rango entre $2,67 \times 10^2 \text{ S/cm}$ a $4,0 \times 10^4 \text{ S/cm}$.

Pocos trabajos han sido conducidos en la preparación de tintas conductoras a base de óxido de grafeno modificado con combinaciones de nanopartículas de dos metales. En [12] prepararon patrones conductivos a base de una tinta desarrollada a partir de óxido de grafeno y plaquetas nanotriangulares de Ag-Au. En este trabajo se encontró que, al agregarse una delgada capa de Au recubriendo la superficie de Ag, puede reducirse efectivamente la energía superficial del óxido de grafeno reducido-Ag, por lo que este material mostró presentar una alta transparencia ($\sim 98\%$), alta conductividad y una ultra-alta estabilidad.

Es vista de esto, se perfila como una excelente propuesta desarrollar tintas conductoras a partir de óxido de grafeno modificado con nanopartículas de Ag-M, siendo $M = \text{Au, Cu, Ni, Zn, Nb.A}$.

II. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

A pesar de que se ha logrado un considerable progreso a nivel científico en la síntesis y aplicación de tintas conductoras a base de grafeno, se requiere mayor investigación para que este tipo de tintas se puedan utilizar en aplicaciones prácticas.

Para ello, se requiere desarrollar técnicas de síntesis más ecológicas para producir y manejar tintas conductoras a base de grafeno para su adopción comercial en electrónica flexible, de tal manera que se pueda producir a gran escala, que sean de buena calidad y tengan un bajo costo de producción.

Debido a que el óxido de grafeno (OG) es fuertemente hidrofílico, éste puede ser fácilmente utilizado en el desarrollo de tintas. Sin embargo, las hojas de OG no son conductores eléctricos. En tal sentido, las tintas a base de OG requieren que éste sea convertido en conductor después de la deposición mediante un tratamiento térmico, químico o fototérmico.

De allí que, para aplicaciones de alta conductividad, tintas conductoras híbridas de óxido de grafeno/metal se constituye como una opción. Las nanoláminas de OG contienen grupos activos que permiten que una diversa variedad de nanomateriales sea depositada sobre su superficie.

Por tanto, las nanoláminas de óxido de grafeno acopladas con nanopartículas de metales podrían aumentar la conductividad eléctrica de las películas resultantes debido a que se dispongan de estructuras libres de defectos y, por consiguiente, una conducción eléctrica efectiva producida por el grafeno entre las nanopartículas metálicas. Ante este hecho es que debe realizarse las mejoras en los métodos de formulación de las tintas conductoras a base de grafeno.

A. Justificación

La transformación de telas en dispositivos electrónicos se ha logrado a través del depósito de tintas conductoras sobre ellas. De esta manera, las prendas de vestir por sí mismas pueden ser convertidas en dispositivos electrónicos.

Esto ha constituido un gran avance, ante la posibilidad del desarrollo de sistemas electrónicos directamente en uniformes, y sería grandemente ventajoso en muchos casos, tales como en uniformes de bomberos que, ante los riesgos de derrumbes de edificios como en las Torres Gemelas del World Trade Center en New York, Estados Unidos, en la que muchos bomberos quedaron atrapados bajos los escombros al derrumbarse ambos edificios, puedan ser fácilmente localizados.

Así, muchos casos de personal de organismos de seguridad (policías, militares, etc.) puedan verse asegurados con los dispositivos electrónicos que puedan desarrollarse sobre sus uniformes. Incluso la población civil puede beneficiarse con el desarrollo de estos dispositivos electrónicos sobre telas, tales como en uniformes de empresas, paracaídas de uso civil, etc.

Las posibilidades son numerosas y las ventajas inmensas. De allí, que las posibilidades que pueden lograrse con la formulación de tintas conductoras son numerosas y ventajosas.

B. Hipótesis de Trabajo

Es bien sabido que la modificación del óxido de grafeno y del óxido de grafeno reducido con nanopartículas de metales debería mejorar las propiedades conductoras del mismo. En tal sentido, la formulación de tintas conductoras a base de estos materiales ha sido objeto de estudio por mucho tiempo.

La combinación de nanopartículas de varios metales podría incrementar las propiedades conductoras del grafeno y, a su vez, aportar una tinta con mejores propiedades.

Adicionalmente, la utilización de celulosa como aglutinante podría aportar las condiciones que permitan la obtención de una tinta que sea formulada en agua como solvente, lo que evitaría la utilización de solventes costosos, lo que abarataría los costos de producción de la tinta, así como el hecho de formular una tinta más amigable con el medio ambiente.

C. Objetivos del Proyecto

El Proyecto tiene como propósito Desarrollar tintas conductoras a base de óxido de grafeno funcionalizados con nanopartículas de metales y su uso para dispositivos electrónicos flexibles.

Partiendo con la sintetización de Sintetizar óxido de grafeno funcionalizados con nanopartículas de metales (Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Nb). Siguiendo con la caracterización del óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de metales mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, microscopía de fuerza atómica, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y espectroscopía Raman.

Para finalmente, Formular tintas conductoras a partir de óxido de grafeno funcionalizados con nanopartículas de metales con agua como solvente y carbometilcelulosa como aglutinante, y caracterizar las propiedades físicas y eléctricas (tensión superficial, adherencia y secado, resistividad eléctrica, conductividad, conductancia) de las tintas conductoras formuladas

III. METODOLOGÍA

Preparación de grafeno modificado con nanopartículas de metales: para la preparación del óxido de grafeno modificado, se sintetizarán compuestos del tipo OG/NPM(Ag-M), donde M será nanopartículas de Au, Ni, Cu, Zn o Nb. Para ello se procede de la siguiente manera: 3 mg de las nanopartículas de metales (NPM) (Ag y M= Au, Ni, Cu, Zn o Nb) en una proporción 2:2, serán dispersados en 3 ml de hexano y luego agregados en 3 ml de solución de óxido de grafeno (OG) en DMF (1,5 mg/ml). La mezcla será tratada por ultrasonido durante 1 hora. La relación en masa de OG/NPM será de 3/2. Posteriormente, 5 ml de etanol se agregarán y el precipitado es separado del solvente por centrifugación. El OG/NPM se seca bajo condiciones ambientales para su caracterización.

IV. RESULTADOS E IMPACTOS ESPERADOS

Se espera que las propiedades conductoras del óxido de grafeno modificado con nanopartículas de metales (OG/NPM(Ag-M) M= Au, Ni, Cu, Zn o Nb) se vean incrementadas, de tal manera de que se pueda formular una tinta conductora con mejoradas propiedades. La preparación de la tinta con el uso de celulosa (y variantes de esta) permitirá la preparación utilizando agua como solvente, lo que permitirá obtener una tinta mucho más amigable con el medio ambiente y de menor costo [8].

REFERENCIAS

- [1] D.S. Saidina, N. Eawwiboonthanakit, M. Mariatti, S. Fontana, and C. Hérold, "Recent Development of Graphene-Based Ink and Other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics," *Journal of Electronic Materials*, 48(6):3428-3450, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07183-w>

- [2] T.S. Tran, N.K. Dutta, and N.R. Choudhury, "Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations, printing techniques and applications," *Advances in Colloid and Interface Science*, 261, 2018, 41–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.09.003>
- [3] J.R. Camargo, L.O. Orzari, D.A. Gouveia, P.R. de Oliveira, C. Kalinke, D.P. Rocha, A.L. dos Santos, R. Massako, R.A. Abarza, J.A. Bonacin, and B. Campos, "Development of conductive inks for electrochemical sensors and biosensors," *Microchemical Journal*, 164, 2021, 105998.
- [4] D. Barmpakos, V. Belessi, R. Schelwald, and G. Kaltsas, "Evaluation of Inkjet-Printed Reduced and Functionalized Water-Dispersible Graphene Oxide and Graphene on Polymer Substrate—Application to Printed," *Temperature Sensors. Nanomaterials*, 11, 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11082025>
- [5] W. Yang, and C. Wang, "Graphene and the related conductive inks for flexible electronics," *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4:7193-7207.
- [6] N.A. Abdel, S.A. Elsherifa, and H.T. Handalb, "Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art," *Surfaces and Interfaces*, 9, 2017, 93–106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2017.08.004>
- [7] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts and R.S. Ruof, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Adv. Mater.* 22, 2010, 3906–3924
- [8] L. Liu, X. Wan, L. Sun, S. Yang, Z. Dai, Q. Tian, M. Lei, X. Xiao, C. Jiang, and W. Wu, "Anion-mediated synthesis of monodisperse silver nanoparticles useful for screen printing of high-conductivity patterns on flexible substrates for printed electronics," *RSC Adv.*, 5, 2015, 9783-9791
- [9] L. Li, Y. Guo, X. Zhang, and Y. Song, "Inkjet-printed highly conductive transparent patterns with water based Ag-doped graphene," *Journal of Chemistry Material A*, 2014, 44.
- [10] W. Zhang, E. Bi, M. Li, and L. Gao, "Synthesis of Ag/RGO composite as effective conductive ink filler for flexible inkjet printing electronics," *Colloids Surf., A*, 490, 2016, 232–240. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.colsurfa.2015.11.014>
- [11] S. Ghadimi, S. Mazinani, A.M. Bazargan, and F. Sharif, "Effect of formulation and process on morphology and electrical conductivity of Ag-graphene hybrid inks," *Synthetic Metals*, 281, 2021, 116913
- [12] L. Li; M. Gao, Y. Guo, J. Sun, Y. Li, F. Li, Y. Song, and Y. Li, "Transparent Ag@Au-graphene patterns with conductive stability via inkjet printing," *J. Mater. Chem. C*, 5(11), 2017, 2800-2806. <https://doi.org/10.1039/C6TC05227D>