



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103113786 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201310073034. 9

(22) 申请日 2013. 03. 07

(71) 申请人 苏州牛剑新材料有限公司

地址 215011 江苏省苏州市高新区竹园路  
209 号

(72) 发明人 吴卫平 施红华

(74) 专利代理机构 南京纵横知识产权代理有限  
公司 32224

代理人 董建林

(51) Int. Cl.

C09D 11/10 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种石墨烯导电油墨及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨烯导电油墨,包括以下组分且各组分的质量百分含量分别为:树脂 0.01%-25%;石墨烯 0.1%-95%;助剂 0.1%-30.0%;溶剂 5.0%-99.79%。本发明将二维导电材料石墨烯用于导电油墨,通过采用特定比例的石墨烯作为导电相,以树脂作为连接料,辅以助剂和溶剂,制得的油墨抗沉降性能好,粘度和流变特性可调,可以在多种基材表面进行柔性印刷,油墨固化后机械性能、电学性能稳定,耐氧化、耐酸、碱和化学溶剂腐蚀。

1. 一种石墨烯导电油墨,其特征在于:包括树脂、石墨烯、助剂以及溶剂,各种组分的质量百分含量为:树脂为 0.01% 至 25%,石墨烯为 0.1% 至 95%,助剂为 0.1% 至 30.0%,溶剂为 5.0% 至 99.79%。

2. 根据权利要求 1 所述的石墨烯导电油墨,其特征在于:所述的树脂为天然树脂、合成树脂、改性树脂中的至少一种。

3. 根据权利要求 2 所述的石墨烯导电油墨,其特征在于:所述的合成树脂包括环氧树脂、酚醛树脂、聚酯树脂、有机硅树脂、氟碳树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、醇酸树脂、乙烯基树脂、合成纤维素、聚酰胺树脂、氯醋树脂、聚氨酯树脂、聚偏氟乙烯、热塑型塑料、合成橡胶、蜡、松香改性树脂或其共聚物中的至少一种。

4. 根据权利要求 2 所述的石墨烯导电油墨,其特征在于:所述的改性树脂为聚氨酯改性环氧树脂。

5. 根据权利要求 1 所述的石墨烯导电油墨,其特征在于:所述的石墨烯包括单层石墨烯、双层石墨烯、三层石墨烯、多层石墨烯或者纳米石墨烯片中的至少一种,所述的多层石墨烯为 5-10 层。

6. 根据权利要求 1 或 5 所述的石墨烯导电油墨,其特征在于:所述的石墨烯的粒径为 0.001 微米 -10000 微米,厚度为 0.335 纳米 -100 纳米。

7. 根据权利要求 1 或 5 所述的石墨烯导电油墨,其特征在于:所述的石墨烯的形状为球状、片状、管状、纤维状、螺旋状、三维状中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 所述的石墨烯导电油墨,其特征在于:所述的溶剂包括水、脂族烃类溶剂、醇类溶剂、酮类溶剂、芳烃类溶剂、酯类溶剂、醇醚类溶剂、动植物油、矿物油中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的石墨烯导电油墨,其特征在于:所述的助剂包括增稠剂、分散剂、偶联剂、消泡剂、增塑剂、润湿剂、流平剂、触变剂、成膜助剂、交联剂、着色剂、稳定剂、润滑剂、杀菌剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、金属粉、玻璃粉中的至少一种。

10. 权利要求 1 所述的石墨烯导电油墨的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 称取原料及分散:按照所述石墨烯导电油墨的组分和各组分的质量百分含量称取各组分并放入分散釜内搅拌,搅拌的速度为 500 rpm,温度保持在 40 °C 以下,混合预分散均匀,制得导电油墨粗浆;

(2) 研磨:将步骤(1)得到的预分散物料转移至研磨机内研磨 0.1-120 小时;

(3) 将研磨好的物料过滤,经检验和包装工序,即制得所需的石墨烯导电油墨。

## 一种石墨烯导电油墨及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电油墨,特别涉及一种石墨烯导电油墨及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 石墨烯(Graphene)是一种由 $sp^2$ 碳原子组成的六方点阵蜂巢状的二维结构平面薄膜和二维材料,是继碳纳米管、富勒烯之后的又一重大发现。石墨烯呈现出新奇的物理特性,单层石墨烯具有良好的透明性,只吸收2.3%的光;常温下其电子迁移率超过 $15000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。石墨烯具有优异的导电性及物理机械性能,横向(面内)电导率高达 $10^6\text{S}/\text{m}$ ,极限强度可达 $130\text{GPa}$ ,拉伸模量为 $1.01\text{TPa}$ ,且导热性能好,热导率为 $5000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,密度仅为 $1.3\text{--}2\text{g}/\text{cm}^3$ 。由于石墨烯具有化学和热学性能优异、导电率大、比表面积大、机械强度大的特性,使得以石墨烯为基础的材料有着广泛的工业应用范围,可用吸附剂、催化剂载体、热传输媒体、复合材料、电子元件、电池/电容器等领域。

[0003] 随着人们对电子产品需求的日益增多,新型导电油墨技术开发也出现了上升的趋势,以满足人们对电子产品的需求。随着技术的进步,对可方便携带的更小、更轻、柔性、可卷曲、多功能及绿色环保的电子产品的需求越来越高。为了适应这些需求,出现了多种技术领域的发展,印刷电子和导电油墨等相关核心技术也受到越来越多的关注。

[0004] 导电油墨(主要是指混合型导电复合油墨)是一种具有导电能力的油墨,是由借助分散在油墨载体内的导电性材料来传导电流,主要由导电材料、连接剂(有机载体)、助剂和溶剂等物质组成。目前导电油墨主要采用微纳米金粉、银粉、铜粉、导电炭黑等作为导电填料。金粉、银粉导电油墨化学稳定性好,导电性能优异,但是成本高。银粉导电油墨也存在抗焊锡浸蚀能力差、银离子迁移、硫化等问题。铜粉导电油墨容易被氧化,导电性能不稳定。例如,中国发明专利201010296831.X公开了一种导电油墨及其制备方法,以质量分数计,包导电油墨括40~55%的片状银粉、5~10%的银包铜粉、33~50%的有机载体和0.1~0.2%的偶联剂。该发明专利部分采用银包铜粉,部分克服了银粉价格较高、铜粉易于氧化的问题,但仍需要采用45%~65%的银粉,成本高昂。

[0005] 导电炭黑来源广泛,价格便宜,但是导电性能欠佳。这是因为炭黑等材料中含有大量的非结晶碳,导电率较低,而且炭黑比表面积和吸油量往往较大。导电碳基油墨导电性能较差,因为其以炭黑为填料,颗粒界面作用强,分散性较差,形成的空隙较多,并且易吸附氧、氢等杂质原子,这将严重阻碍碳原子之间的正常连接。例如,中国专利99119395.4公开了一种导电碳油墨,主要由树脂、导电材料和溶剂组成,其组分为胺基树脂10~30份,酚醛树脂10~20份;石墨10~30份,炭黑10~30份;醚类溶剂20~40份,酮类溶剂20~40份,导电碳材料添加量达到12.5%~37.5%,得到的导电碳油墨电阻为 $20\Omega/\square$ 。

[0006] 目前已经开发的导电油墨的另一个问题是采用密度较大的银(密度 $10.53\text{g}/\text{cm}^3$ )、铜(密度 $8.92\text{g}/\text{cm}^3$ )等金属填料,分散于溶剂、树脂中容易沉降,导电油墨使用之前一定要搅拌均匀,否则会造成导电性能不佳、甚至不导电等问题。

[0007] 石墨烯具有比表面积大、载流子迁移速率高、导电性能好、高透明性、高耐弯折性、

高导热率、抗静电和电磁屏蔽性能、抗腐蚀性等优异性能。石墨烯具有超大的直径 / 厚度比,容易与其它材料如聚合物材料均匀复合,并形成良好的复合界面,可以增强导电油墨交联后的固化物的机械强度,可广泛应用于油墨、涂料、浆料、塑料、复合材料、半导体、新能源等领域。采用具有片状结构的石墨烯为导电油墨的导电填料,片与片之间的接触几率大,渗流阈值较小,在较低的填充比例下,容易在基体中形成导电网络,这样一方面可以降低导电油墨中填料的添加量,降低成本,另一方面可以改善导电油墨的机械强度。更为重要的是,石墨烯导电油墨可具有柔性,而且可以调节配方比例,使其在室温下即可固化并导电,这是常规的导电银油墨所不具备的。

## 发明内容

[0008] 本发明为了克服上述现有技术存在的缺点提出的,其所解决的技术问题是提供了一种制备成本低、导电性能优异、稳定性高、机械性能优异,而且可以调节配方比例,使其在室温下即可固化并导电的石墨烯导电油墨,以及这种石墨烯导电油墨的制备方法。

[0009] 本发明提供的技术方案是:

[0010] 一种石墨烯导电油墨,其特征在于,包括以下组分且各组分的质量百分含量分别为:

[0011] 树脂 0.01% -25% ;

[0012] 石墨烯 0.1% -95% ;

[0013] 助剂 0.1% -30.0% ;

[0014] 溶剂 5.0% -99.79%。

[0015] 所述的树脂包括但不限于天然树脂;或者包括但不限于合成树脂如环氧树脂、酚醛树脂、聚酯树脂、有机硅树脂、氟碳树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、醇酸树脂、乙烯基树脂、合成纤维素、聚酰胺树脂、氯醋树脂、聚氨酯树脂、氯磺化聚乙烯、热塑型塑料、合成橡胶、蜡、松香改性树脂等或其共聚物中的至少一种;也可以是天然树脂和合成树脂的组合。根据导电油墨及其印刷工艺要求,所述的树脂也可以是经过改性的树脂。所述的树脂是导电油墨中的成膜物质,起桥梁骨架作用,其物化性能也直接决定最终导电油墨的性能,诸如热性能、力学性能、流变性能、耐酸耐碱、附着力等。

[0016] 所述的石墨烯在导电油墨中作为导电材料,包括但不限于单层石墨烯、双层石墨烯、三层石墨烯、多层石墨烯或者纳米石墨烯片中的至少一种。所述的单层石墨烯、双层石墨烯、三层石墨烯或者多层石墨烯包括但不限于球状、片状、管状、纤维状、螺旋状、三维状石墨烯中的至少一种,所述的多层石墨烯为5-10层。所述石墨烯粒径为0.001微米-10000微米,厚度为0.335纳米-100纳米。当石墨烯厚度大于3.35纳米时,常被称为石墨烯纳米片或者石墨烯微米片,不影响本发明的表述和保护范围。

[0017] 所述的溶剂,其特征为具有能溶解树脂的能力,能分散油墨中的填料和溶解助剂,提高油墨的印刷适性,并调节黏度和干燥速度。包括但不限于水、脂族烃类溶剂、醇类溶剂、酮类溶剂、芳烃类溶剂、酯类溶剂、醇醚类溶剂、动植物油、矿物油中的至少一种,如水、乙醇、异丙醇、乙二醇、二聚乙二醇、丁基卡必醇、丁酸丁基卡必醇、丙酮、丁酮(MEK)、甲基乙丁基酮、甲基异丁基酮(MIBK)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、甲基戊基酮、异佛尔酮、对甲基苯乙酮、环己烷、甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲亚砜(DMSO)、

$\gamma$ -丁内酯 (GBL)、松油醇、萜品醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、DEB(丁二酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯的混合物)、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚等中的至少一种。

[0018] 而所述的助剂,都是均为油墨领域常用制剂。其特征是能够对油墨的导电性、稳定性、印品表面性能、印刷适性等起到改进作用,包括但不限于增稠剂、分散剂、偶联剂、消泡剂、增塑剂、润湿剂、流平剂、触变剂、成膜助剂、交联剂、着色剂、稳定剂、润滑剂、杀菌剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、金属粉、玻璃粉等中的至少一种。

[0019] 例如,增稠剂作用是提高浆料的粘度,覆盖固体微粒以阻止微粒的凝聚、结块和沉淀,并赋予导电油墨合适的流变特性,以调节体系的粘度,在导电油墨印刷、干燥后,使固体微粒粘结在一起,具有一定的强度。常用的增稠剂有乙基纤维素、硝基纤维素、丙烯酸树脂、丁醛树脂、聚异乙烯、聚己烯乙醇、聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚己烯醋酸酯和苯乙烯等。

[0020] 本发明中树脂、溶剂和助剂的选择,根据导电油墨所需的电导率、粘度、流变性、衬底、印刷方法、热处理温度等要求进行选择和调节。

[0021] 本发明提供上述的石墨烯导电油墨的制备方法,其特征在于,包括以下三个步骤:

[0022] (1) 称取原料及分散:按照所述石墨烯导电油墨的组分和各组分的质量百分含量称取各组分并放入分散釜内搅拌,混合预分散均匀,制得导电油墨粗浆;

[0023] (2) 研磨:将步骤(1)得到的预分散物料转移至研磨机(砂磨机、球磨机或三辊研磨机)内研磨0.1-120小时。

[0024] (3) 将研磨好的物料过滤,经检验和包装等工序,即制得所需的石墨烯导电油墨。

[0025] 制备本发明提供的石墨烯导电油墨包含以上原材料、助剂和生产步骤,但是应当理解为,这些描述只是为了进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明要求的限制。

[0026] 本发明提供的石墨烯导电油墨的突出特点和有益效果是:

[0027] 本发明通过采用特定比例的石墨烯作为导电相、以树脂作为连接料,辅以助剂和溶剂,达到了调控导电油墨的粘度和流变特性、改善油墨机械性能和印刷性能、提高油墨的电学性能和电磁学性能,提高导电油墨的热导率等有益效果。

[0028] 该导电油墨采用石墨烯替代常用的银粉等金属填料,降低了导电填料的填充量、减小了油墨和涂层的密度。与现有的纳米金属(如纳米金粉、纳米银粉等)导电油墨相比,石墨烯油墨密度小,具有抗沉降、成本低、以碳元素为填料无重金属污染问题,易于回收等优势。与传统的碳基导电油墨产品相比,石墨烯油墨在导电性能方面又具有显著的优势。而且,石墨烯油墨没有迁移效应,稳定性好,而且石墨烯油墨抗氧化,导电性能较为稳定。

[0029] 本发明采用的石墨烯是一种新型的二维导电材料,具有优异的物理化学性能。本发明将石墨烯用于导电油墨,开拓了二维导电材料制备导电油墨的新领域。该石墨烯导电油墨导电、导热性能良好,机械性能优异,柔韧性好可耐弯折,与基材附着力强,抗剥离,导电油墨制成的印制品固化后不易氧化,性能稳定,耐酸、碱和化学溶剂腐蚀。

[0030] 该石墨烯导电油墨可以采用涂刷、丝网印刷、凹版印刷、凸版印刷、喷涂、浸涂、喷墨打印、移印、胶印、柔性版印刷、卷对卷(Roll to Roll)等工艺在各类纸张、玻璃、陶瓷、金属、半导体、橡胶、塑料、纤维、布料等多种基材或表面实现印刷。本发明中,涂层的固化温度可以为室温,时间为0.01~48小时;若采用加热方式固化,则温度为30~300℃,时间为

0.01 ~ 24 小时 ;若采用烧结方式固化,则温度为 100 ~ 800℃,时间为 0.01 ~ 48 小时。

[0031] 该石墨烯导电油墨具有导电性能优异、印刷图案质量轻、印刷适性好、固化条件温和以及成本低廉等优势,可广泛用于制造薄膜开关、透明导电膜、触摸屏、液晶显示器、等离子体显示器、印刷线路板 (PCB)、可挠性线路板和电路板、薄膜键盘、电磁屏蔽、柔性导电排线、可弯折柔性电子产品、化学和生物传感器、电子皮肤、锂离子电池、印刷电池、太阳能光伏电池板、电致发光 (EL) 光源、有机发光二极管 (OLED)、显示器件和设备、射频识别标签 (RFID) 等产品和下一代轻薄、柔性电子产品,市场前景巨大。

### 具体实施方式

[0032] 以下结合具体实施例对本发明进行具体的介绍。

[0033] 本发明采用以刮板细度仪测定石墨烯导电油墨细度。分别将所得的石墨烯导电油墨均匀涂在模具上,干燥至电阻值不再变化为止。导电油墨的表干时间采用棉球法测试,实干时间采用刀片法测试。

[0034] 制备得到的石墨烯导电涂料,涂布在基片上,在室温下静置 1-120 分钟,再将涂布的石墨烯导电油墨在 50-350℃的热源下(烘箱、热台红外灯等)烘烤 1-300 分钟,得到导电涂膜。

[0035] 采用台阶厚度测量仪测定导电油墨涂层厚度。采用铅笔硬度计测试导电油墨涂膜的硬度。

[0036] 采用四探针电阻仪测试导电油墨涂层电阻,由下式计算电阻率:

$$[0037] \quad \rho = RS/L$$

[0038] 式中,R 为涂层电阻值 ( $\Omega$ );S 为涂层截面积 ( $\text{cm}^2$ );L 为涂层长度 (cm)。

[0039] 本发明制备的石墨烯导电油墨可以达到较高的电导率,且可以根据需要在较大范围内进行调节,油墨的稳定性好,印刷特性好。

[0040] 为了更好的实施本发明,特举例说明,但不是对本发明的限制。

[0041] 实施例 1:

[0042] 按照下表配料,并把树脂和溶剂置于分散釜,保持温度在 40℃以下,500rpm 搅拌速度下,使树脂彻底溶解,制得到树脂溶液。

[0043] 将石墨烯和助剂加入树脂溶液,混合均匀后转移到砂磨机,研磨 6 小时,采用刮板细度计测试导电油墨细度,直到油墨细度小于 10  $\mu\text{m}$ ,即制得石墨烯导电油墨。

组分		实施例 1
树脂	氯化聚丙烯树脂	15%
石墨烯	少数层石墨烯(少于 5 层)	23%
助剂	非离子表面活性分散剂	3%
溶剂	异佛尔酮	30%
	二甲苯	29%

[0044] 实施例 1 制备得到的石墨烯导电油墨以少数层石墨烯为填料,由于石墨烯的二位层状结构,构成导电通路的阈值较低,在 23%填充量情况下电阻率 0.36  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。用热塑性树脂氯化聚丙烯树脂,对聚丙烯、聚乙烯有较强的粘合力,对纸、PET 等材料都有良好的粘合;以异佛尔酮、二甲苯为溶剂调节体系的粘度,配方体系简单,对石墨烯的浸润性和分散性较

好,体系具有合适的挥发速度,成本低,印刷性能良好。

[0046] 实施例 2:

[0047]

组分		实施例 2
树脂	聚碳酸酯 PC	4%
石墨烯	多层石墨烯 (5-10 层)	76%
助剂	聚氨酯衍生物润湿剂	0.5%
溶剂	二甲苯	19.5%

[0048] 按照实施例 1 所述的制备方法分散各组分得到石墨烯导电油墨。实施例 2 制备得到的石墨烯导电油墨的电导率达  $0.021 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0049] 实施例 2 制备得到的导电油墨由于采用了多层石墨烯,降低了成本,同时加入了聚氨酯衍生物润湿剂,改善了石墨烯和树脂之间的相容性。

[0050] 实施例 3:

[0051]

组分		实施例 3
树脂	虫胶	0.05
石墨烯	少数层石墨烯	0.1
助剂	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	0.03
溶剂	丁酮	21.27
	DEB	10.25
	乙二醇丁醚	68.3

[0052] 按照实施例 1 所述的制备方法分散各组分得到石墨烯导电油墨。

[0053] 实施例 3 制备得到的石墨烯导电油墨方块电阻为  $29 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0054] 实施例 3 制备得到的石墨烯导电油墨采用了虫胶。2-氨基-2-甲基-1-丙醇调整了石墨烯和溶剂的相容性,同时调整了石墨烯、溶剂的相对含量,制得的油墨其特点是固含量、粘度较低,适用于一些特殊应用例如喷雾、打印、旋涂等,可用于制备一些纳米超薄导电膜、薄膜电阻器等。

[0055] 实施例 4:

[0056]

组分		实施例 4
树脂	三元氯醋酸树脂	5.5%
石墨烯	多层片状石墨烯	60%
助剂	聚乙烯吡咯烷酮	0.1%
溶剂	DBE	3.2%
	二乙二醇丁醚	5.2%
	异佛尔酮	26%

[0057] 按照实施例 1 所述的制备方法分散各组分得到石墨烯导电油墨。

[0058] 实施例 4 制备得到的石墨烯导电油墨的电导率达  $0.0015 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0059] 实施例 4 制备得到的石墨烯导电油墨由于采用了树脂中的三元氯醋树脂,同时以聚乙烯吡咯烷酮作为表面活性剂改善了石墨烯的分散,以混合溶剂作为溶剂,有效改善了溶剂对树脂的溶解能力,油墨的流变性能,使体系的粘度可以在较大范围内调节,而且调控了导电油墨的溶剂挥发特性,提高了油墨的粘附特性,满足丝网印刷、凹版印刷等方法印刷导电油墨的要求。

[0060] 实施例 5 :

	组分	实施例 5
	树脂	聚氨酯改性环氧树脂
		丁腈橡胶
[0061]	石墨烯	纳米石墨烯片
	助剂	活性稀释剂
	溶剂	丁酮
		醋酸乙酯

[0062] 按照实施例 1 所述的制备方法分散各组分得到石墨烯导电油墨。

[0063] 实施例 5 制备得到的石墨烯导电油墨方块电阻为  $9.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0064] 实施例 5 制备得到的石墨烯导电油墨由于采用了聚氨酯改性环氧柔性树脂,辅以丁腈橡胶作为增韧剂,改善了导电油墨的机械性能,弯折抗阻变化率 ( $360^\circ$  弯折) 电阻值的变化在 20% 以内,可以在应用于需要弯折的领域。

[0065] 本发明按照上述实施例进行了说明,应当理解,上述实施例不以任何形式限定本发明,凡采用等同替换或等效变换方式所获得的技术方案,均落在本发明的保护范围之内。