

# 基于石墨烯的导电油墨配方优化设计

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.03.013

卢小伟 梁祐慈

钟云飞 陈 晗

湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

**摘 要:** 分析了不同原材料配比的石墨烯导电油墨性能。将石墨烯添加质量分数为 26%, 28%, 30%, 32% 的导电油墨分别编号为 A、B、C、D, 测量 4 组样品的电阻率、油墨细度, 分析印品的印刷质量。测试结果表明: 随着石墨烯填充量的增加, 导电油墨的电阻率逐渐降低, 导电油墨 D 的电阻率最小, 为  $5.42 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 随着石墨烯含量的增加, 油墨细度随之增大, 其值都在丝网印刷油墨适性细度范围之内; 导电油墨 D 印刷的样品质量相对最好。可得最佳的导电油墨配比为: 连结料丙烯酸树脂、无水乙醇、丙三醇、苯甲酸、导电碳粉、聚乙烯蜡、导电填料石墨烯的添加质量分数分别为 18%, 34%, 11%, 2%, 2%, 1%, 32%。导电油墨 D 的导电性能较好, 丝网印刷的样品质量也较高。

**关键词:** 石墨烯; 导电油墨; 导电性能

**中图分类号:** TS802.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2017)03-0089-06

## 1 研究背景

随着科技的发展, 印制电子的应用范围越来越广。导电油墨是经印刷与烧结处理后具有导电性能的油墨, 是印制电子的关键材料。它解决了传统的电子电路技术存在工艺步骤复杂、成本高、环境污染严重等问题<sup>[1-3]</sup>。导电油墨根据结构一般分为结构型和填充型 2 类。目前, 研究较多、应用范围较广的导电油墨为复合填充型导电油墨。复合填充型导电油墨的制备原理是将导电填料加入聚合物中, 再与适量的助剂混合, 以调节导电油墨的黏度和导电粒子的分散度, 最后经充分固化即可得导电油墨<sup>[4-5]</sup>。可见, 复合填充型导电油墨主要由导电填料、连结料、溶剂以及助剂构成, 其中导电填料是油墨具有导电性的关键。常用的导电填料有金属、非金属、半导体等。

为改良导电油墨配方, 学者们进行了大量研究。Intrisiq Materials 公司基于传统导电银浆油墨, 制备出一种新的应用于丝网印刷的导电铜油墨, 该导电油墨性价比较高, 能对多种材料进行印刷, 缺点是铜易氧化<sup>[6]</sup>。Nova Centrix 公司通过不断探索与研究, 提出利用 Metalon 化学反应配制油墨, 该技术使丝网印刷取得了突破性进展<sup>[7]</sup>。陶国良等人<sup>[8]</sup>采用液相还原法配制了银添加质量分数为 2% 的纳米银乳液导电油墨, 利用该导电油墨打印天线, 并通过一系列方法处理, 以满足 RFID (radio frequency identification) 天线的性能要求, 该导电油墨的缺点是银粒子容易迁移, 导致油墨性能不稳定, 且成本较高, 抑制了其在包装领域的应用。肖爽等人<sup>[9]</sup>在选定黏结剂体系的基础上, 制备了不同碳粉形貌和不同碳粉配比的导电碳浆, 并研究了导电碳浆中导

收稿日期: 2017-01-03

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2016JJ6034), 湖南省产业化培育基金资助项目 (15CY003)

作者简介: 卢小伟 (1993-), 男, 河南信阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为功能材料,

E-mail: 1693207663@qq.com

通信作者: 钟云飞 (1975-), 男, 湖南慈利人, 湖南工业大学教授, 主要从事印刷材料, 印刷技术与工艺方面的教学与研究,

E-mail: maczone@163.com

电相(碳粉)的种类、形貌、粒径以及配比对碳浆黏度、触变性以及导电膜电阻等性能的影响,研究表明,当碳粉中石墨和炭黑的质量比为6:4时,导电油墨的导电性最佳。

石墨烯是一种新型能源材料。以石墨烯作为导电填料的导电油墨不仅成本低、导电性能稳定,还能与喷墨打印方式兼容,被广泛应用于电子、国防和石油等领域,为此研发高导电性能的石墨烯导电油墨具有重要的理论价值和实际意义<sup>[10]</sup>。因此,本课题组在固定丙烯酸树脂体系的基础上,研究不同配比对石墨烯导电油墨电阻率、墨层细度等性能的影响,通过分析比较得到最佳的导电油墨配比,以期为工业化生产导电油墨提供参考。

## 2 实验

### 2.1 材料及设备

#### 1) 实验材料

石墨烯, HGP-01, 由苏州晶矽电子科技有限公司生产;

丙烯酸树脂, 分析纯, 由上海文化化工原料有限公司生产;

无水乙醇、丙三醇, 均为分析纯, 由南京化学试剂股份有限公司生产;

导电碳粉, LZ80-85, 由上海复纳新材料科技有限公司生产;

聚乙烯蜡, 分析纯, 由郑州宏博化工原料有限公司生产;

苯甲酸, 分析纯, 由济南征宙化工科技有限公司生产。

#### 2) 实验设备

刮板细度计, QXP 型, 由天津市材料试验厂生产;

电子天平, FA2004 型, 由上海良平仪器仪表有限公司生产;

集热式磁力加热搅拌器, DF-2 型, 由江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司生产;

旋转黏度计, NDJ-1 型, 由北京市机械制造厂有限公司生产;

调墨刀, GH-02 型, 由上海华娇包装印刷材料有限公司生产;

手动丝网印刷机, 6080 型, 由东莞市石排鹏晖丝网印刷器材设备厂生产;

数字万用表, VC980+ 型, 由苏州特安斯电子有

限公司生产。

### 2.2 石墨烯导电油墨制备及打样

#### 2.2.1 导电油墨制备

1) 用电子天平分别称取一定量的连结料丙烯酸树脂、丙三醇、苯甲酸、导电碳粉、聚乙烯蜡、石墨烯、无水乙醇, 各物质的添加质量分数分别为: 18%, 11%, 2%, 2%, 1%, 30%~35%, 26%~32%。

2) 将一定量的连结料丙烯酸树脂、溶剂和助剂置于反应容器中充分溶解, 再经集热式磁力加热搅拌器搅拌, 水浴温度为 40~50 ℃, 即可得油墨黏料。

3) 先用电子天平分别称量质量分数为总质量 26%, 28%, 30%, 32% 的石墨烯, 以及质量分数为总质量 2% 的导电碳粉; 再将油墨黏料、导电填料石墨烯和导电碳粉置于反应容器中搅拌一定时间后, 经集热式磁力加热搅拌器继续搅拌均匀; 最后, 将制备好的导电油墨分别涂布在铜版纸上, 室温下自然干燥, 即可得导电油墨。将石墨烯的添加质量分数为 26%, 28%, 30%, 32% 的导电油墨分别编号为 A、B、C、D。

#### 2.2.2 样品打样

1) 设计打样条。根据电导率的测量实验要求, 本课题组设计了 4 组矩形条。矩形条的尺寸为: 矩形① 10 cm × 4 cm, 矩形② 10 cm × 5 cm, 矩形③ 6 cm × 3 cm, 矩形④ 8 cm × 3 cm。图案的总面积为 132 cm<sup>2</sup>, 矩形条如图 1 所示。

2) 用 4 组导电油墨 A、B、C、D 分别进行丝网印刷以获得打样印品, 分别记为样品 a、样品 b、样品 c、样品 d。

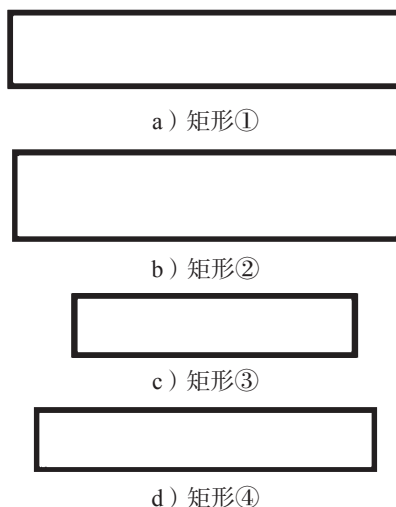


图 1 打样条图

Fig. 1 The shape of a sample

### 2.3 导电油墨的导电性能检测

充分固化对导电油墨的导电性能具有重要作用。液体状的导电油墨不具有导电性。随着油墨墨层的干燥硬化形成了导电通路,使导电油墨具有导电性能<sup>[1]</sup>。采用连结料丙烯酸树脂制备的油墨固化时间与体积电阻率的关系为:随着油墨墨层不断的干燥硬化,其电阻值逐渐减小。其原因是随着丙烯酸树脂的固化,分散粒子的接触概率增加,导电填料粒子之间的接触也随之增加,从而导致电阻值下降。因此,本课题组拟对常温下干燥硬化的油墨进行研究,采用单一变量法分析石墨烯填充量对导电油墨的影响,检测充分干燥固化后石墨烯导电油墨的导电性能。

本文采用测密度方法计算导电油墨的墨层厚度 $h$ ,利用数字万用表测量胶条两端的电阻值 $R$ ,用公式(1)得到导电油墨的电阻率。

$$\rho=\frac{Rhd}{l}。$$
(1)

式中: $l$ 为矩形条的长;

$d$ 为矩形条的宽。

#### 1) 测量导电油墨的密度

将4组导电油墨分别取10 mL置于量筒中,每组导电油墨做3组平行数据,以导电油墨密度的平均值为定值,结果见表1。由表1可知,4组导电油墨的密度相差不大。

表 3 导电油墨电阻率测量结果

Table 3 The resistivity measurement of conductive ink									
样品	R/kΩ				电阻率/(Ω•cm)				
	矩形①	矩形②	矩形③	矩形④	矩形①	矩形②	矩形③	矩形④	平均值
a	35.44	32.02	29.46	45.06	10.75	12.13	11.17	12.81	11.72
b	35.41	37.11	28.15	34.94	10.64	13.93	10.57	9.84	11.25
c	19.08	19.29	25.77	32.19	4.95	6.24	8.34	7.82	6.84
d	18.72	15.11	15.76	17.03	5.54	5.59	5.83	4.73	5.42

本文先使用数字万用表测量样品上4个矩形条两端的电阻值 $R$ ,再通过公式(1)计算矩形导电油墨的电阻率 $\rho$ 。由于电阻率与导体材料本身的电学性质及温度有关,与形状无关,故样品的电阻率取4个矩形导电油墨电阻率的平均值。由表3可知,随着石墨烯填充量的增加,导电油墨的电阻率逐渐降低,这说明了油墨的导电性能逐渐增强。

#### 4) 测量导电油墨的细度

本实验采用QXP型刮板细度计测量导电油墨的细度。先用滴管吸取适量的导电油墨置于刮板细度计凹槽上端100 μm处,然后双手均匀用力将刮刀从上

表 1 导电油墨密度测量结果

Table 1 The density measurement of conductive ink					
油墨	质 量/g				密度/(g•cm <sup>-3</sup> )
	第1次	第2次	第3次	平均值	
A	12.14	12.14	12.15	12.14	1.21
B	12.47	12.48	12.47	12.47	1.24
C	13.05	13.06	13.05	13.05	1.31
D	13.52	13.52	13.53	13.52	1.35

#### 2) 测量导电油墨的墨层厚度

用电子天平称重待印刷纸张的质量 $m$ ;使用手动丝网印刷机印刷样条后,用电子天平称量纸张和转移油墨的总质量 $M$ ,得到转移油墨质量;根据图案总面积 $s$ 、导电油墨密度和转移油墨质量,得到导电油墨各样品墨层厚度 $h$ ,测量结果见表2。由表2可知,样品的墨层厚度在丝网印刷品的墨层厚度的允许范围内。

表 2 导电油墨墨层厚度测量结果

Table 2 The thickness measurement of conductive ink layer					
样品	$m/g$	$M/g$	密度/(g•cm <sup>-3</sup> )	总面积/cm <sup>2</sup>	$h/\mu m$
a	3.75	4.96	1.21	132	7.58
b	3.79	5.02	1.24	132	7.51
c	3.75	4.87	1.31	132	6.48
d	3.80	5.12	1.35	132	7.41

#### 3) 计算导电油墨的电阻率

测得并计算得4组导电油墨的电阻率如表3所示。

表 4 导电油墨细度测量结果

Table 4 The fineness detection of conductive ink μm				
油墨	细 度			
	第1次	第2次	第3次	平均值
A	6	6	7	6
B	6	5	7	6
C	7	7	6	7
D	8	8	7	8

由表4可知,油墨A、油墨B、油墨C、油墨D的细度分别为6, 6, 7, 8  $\mu\text{m}$ 。这一结果表明,随着石墨烯含量的增加,油墨细度也随之增大。

### 3 结果与分析

导电油墨具有导电性是由于导电填料石墨烯和连结料丙烯酸树脂固化,溶剂挥发使导电粒子石墨烯之间的间距变小,形成导电网络,自由电子便可以沿着外加电场方向移动而形成电流<sup>[12]</sup>。导电油墨的导电性能受很多因素的影响,如导电填料的结构、填充量,导电剂以及导电油墨固化条件等。

#### 3.1 石墨烯导电填料的结构对油墨导电性能的影响

石墨烯的结构对导电油墨的导电性能影响较大。石墨烯为层状网络结构,其晶格为正六边形。碳原子有4个价电子,每一个碳原子通过 $\text{sp}^2$ 杂化而与相邻的3个碳原子形成共价键,而p轨道电子形成大 $\pi$ 键, $\pi$ 电子可以自由移动,因此垂直于结构晶面方向上的 $\pi$ 键在石墨烯导电过程中起到较大作用<sup>[13-14]</sup>。石墨烯的结构如图2所示。由图可知,石墨烯的边缘有2种形状:锯齿形和扶手椅型,锯齿形石墨烯纳米条带为金属型,扶手椅型石墨烯纳米条带根据其宽度可分为金属型或半导体型。这些微观的纳米结构也是石墨烯具有优良导电性能的有力证据<sup>[15-16]</sup>。

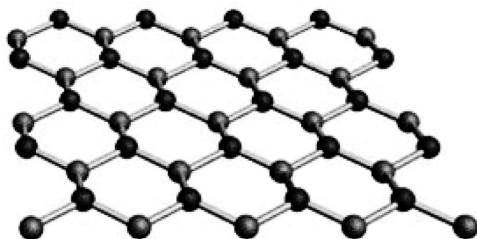


图2 石墨烯的二维晶体结构图

Fig. 2 The two-dimensional crystal structure of graphene

#### 3.2 石墨烯导电材料填充量对油墨导电性能的影响

导电填料石墨烯的填充量和连结料丙烯酸树脂的配合比例对油墨导电性有较大影响。如果连结料的添加量远远超过了导电填料的添加量,油墨胶膜固化后,导电石墨烯间的间隙较大,导致其导电性不稳定。因此,本文拟对当连接料的添加质量分数为18%时,石墨烯的填充量对导电油墨导电性的影响。通过测量导电油墨的电阻率和细度可得,导电油墨A、B、C、D的电阻率分别为11.72, 11.25, 6.84, 5.42  $\Omega\cdot\text{cm}$ , 导电油墨A、B、C、D的油墨细度分别为6, 6, 7, 8

$\mu\text{m}$ 。由测量结果可知,当连结料的添加量一定时,石墨烯的填充量与油墨打样样品的电阻率呈线性关系,即随着导电填料石墨烯填充量的增加,导电油墨的电阻率越小;随着导电填料石墨烯填充量的增加,油墨细度也随之增加。但油墨颗粒过大容易引起堵版,造成丝网印刷质量低,甚至引起印版力学性能降低<sup>[17]</sup>。因此,需根据油墨适性和丝网印刷要求来选择导电填料填充量。

#### 3.3 印品印刷质量分析

4组导电油墨的印刷样条如图3所示。

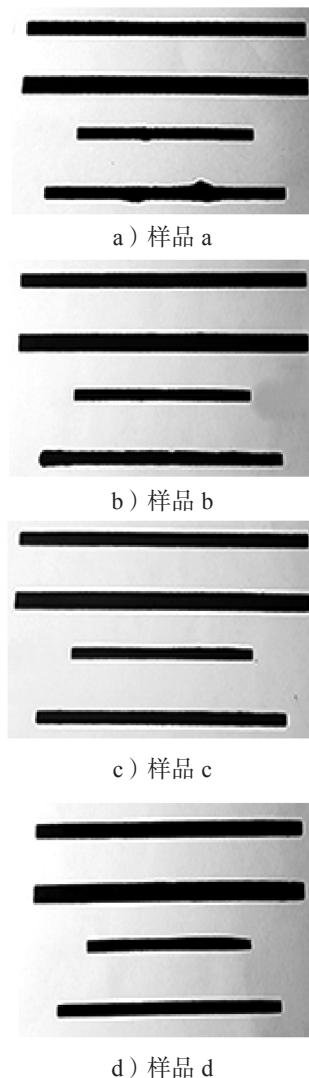


图3 4组打样样条图

Fig. 3 Proofing spline of four groups of sample

由图3可知,在4组导电油墨中,石墨烯的添加质量分数为32%的导电油墨的印刷适应性、流动性和均匀性是最好的,从图3d可以看出样品d的印品边界和拐角清晰且均匀,且由上文电阻率的测试数



据可知, 样品 d 的导电性能也是最好的。由此可知, 石墨烯的添加质量分数为 32% 的导电油墨不仅符合油墨的印刷适性, 还具有优异的导电性能。

## 4 结论

导电油墨是电子产品印刷的关键技术。好的导电油墨配方具有良好的印刷适性, 印刷后的墨层具有电阻率低、固化温度低、导电性能稳定等特点。因此, 本课题组对石墨烯导电油墨的制备进行了研究。随着实验的不断深入和实验方案的不断改进, 本课题组优化了石墨烯导电油墨的各成分配比, 得到了导电性能优良的石墨烯导电油墨配方。测试结果表明:

1) 4 组导电油墨电阻率的测量。导电油墨 A 的电阻率为  $11.72 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 导电油墨 B 的电阻率为  $11.25 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 导电油墨 C 的电阻率为  $6.84 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 导电油墨 D 的电阻率为  $5.42 \Omega \cdot \text{cm}$ 。可知, 随着石墨烯含量的增加, 导电油墨的电阻率逐渐降低; 导电油墨 D 的电阻率最小, 导电性能较好。

2) 4 组导电油墨细度的测量。油墨 A 的细度为  $6 \mu\text{m}$ , 油墨 B 的细度为  $6 \mu\text{m}$ , 油墨 C 的细度为  $7 \mu\text{m}$ , 油墨 D 的细度为  $8 \mu\text{m}$ 。可知, 随着石墨烯含量的增加, 油墨细度也随之增大, 但其增长率较低, 油墨细度值在丝网印刷油墨适性细度范围之内。

3) 4 组导电油墨的印品印刷质量分析。当石墨烯的添加质量分数为 32% 时, 导电油墨的印刷适应性、流动性和均匀性较好, 样品 d 的印品边界和拐角清晰且均匀, 样品质量是 4 组样品中最好的。

根据上述分析结果可得, 石墨烯导电油墨的最佳配比为: 添加质量分数为 18% 的连结料丙烯酸树脂、添加质量分数为 34% 的无水乙醇、添加质量分数为 11% 的丙三醇、添加质量分数为 2% 苯甲酸、添加质量分数为 2% 的导电碳粉、添加质量分数为 1% 的聚乙烯蜡、添加质量分数为 32% 的导电填料石墨烯。碳系导电油墨被广泛应用于多个领域, 将是未来材料领域的研究重点。

## 参考文献:

- [1] 李路海, 莫黎昕, 冉 军, 等. 导电油墨及其应用技术进展[J]. 影像科学与光化学, 2014, 32(4): 393-397.
- [2] LEE C L, CHEN C H, CHEN C W. Graphene Nanosheets as Ink Particles for Inkjet Printing on Flexible Board[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230(16): 296-302.
- [3] YAN H, WANG J, FENG B, et al. Graphene and Ag Nanowires Co-Modified Photoanodes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells[J]. Solar Energy, 2015, 122: 966-975.
- [4] KAMYSHNY A, MAGDASSI S. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics[J]. Small, 2014, 10(17): 3515-3535.
- [5] 陈 雷, 于 洁. 导电油墨的制备与性能研究[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(7): 25-31.
- [6] PERELAER J, ABBEL R, WÜNSCHER S, 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]. Advanced Materials, 2012, 24(19): 2620-2625.
- [7] ODOM S A, CHAYANUPATKUL S, BLAISZIK B J, et al. A Self-Healing Conductive Ink[J]. Advanced Materials, 2012, 24(19): 78-81.
- [8] 陶国良, 陆小璐, 李 海, 等. 填充银纳米棒新型导电油墨[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4): 143-147.
- [9] 肖 爽, 堵永国, 刘其城, 等. 碳系导电油墨中功能相对油墨性能的影响[J]. 电工材料, 2013(1): 27-31.
- [10] TOBJÖRK D, ÖSTERBACKA R. Paper Electronics[J]. Advanced Materials, 2011, 23(17): 1935-1961.
- [11] 董丽婷, 马桃林, 罗 桥. 石墨烯/氧化石墨烯-聚乳酸的制备与表征[J]. 包装学报, 2015, 7(1): 23-29.
- [12] CHENG Y, YUEN M M F, XU B. Using Novel Materials to Enhance the Efficiency of Conductive Ink and Its Application Technology Progress[J]. Imaging Science and Photochemistry, 2014, 32(4): 393-397.
- [13] LI Luhai, MO Lixin, RAN Jun, et al. Conductive

- Polymer[C]//2008 58th Electronic Components and Technology Conference. Lake Buena Vista: IEEE, 2008: 213-218.
- [13] 杨 初. 导电油墨的组分设计及流变性能研究 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2012.
- YANG Chu. Component Design and Rheological Properties Study of Conductive Ink[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2012.
- [14] 葛介超. 几种多维结构与形貌的纳米材料制备、表征及其在生物分析中的应用研究 [D]. 济南: 山东师范大学, 2007.
- GE Jiechao. Nanomaterials with Multi-Dimensional Morphologies and Structures: Synthesis, Characterization and Bioanalysis Applications[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2007.
- [15] 钱 俊, 苏亚兰, 周奕华, 等. 纳米铜导电油墨的制备及其应用 [J]. 包装学报, 2014, 6(4): 39-43.
- QIAN Jun, SU Yalan, ZHOU Yihua, et al. Preparation and Application Research of Nano-Copper Conductive Ink[J]. Packaging Journal, 2014, 6(4): 39-43.
- [16] 胡忠良, 李雪锋, 刘伟健, 等. 石墨烯材料的结构、性质及表征解析 [J]. 湖南工业大学学报, 2016, 30(3): 58-62.
- HU Zhongliang, LI Xuefeng, LIU Weijian, et al. An Analysis of Graphene Materials' Physical Structures, Properties and Superficial Characteristics[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2016, 30(3): 58-62.
- [17] 陈海华. 石墨烯导电油墨的制备及其应用 [D]. 南京: 东南大学, 2007.
- CHEN Haihua. Preparation and Application of Graphene Conductive Ink[D]. Nanjing: Southeast University, 2007.

## Optimized Formulation Design of Graphene-Based Conductive Ink

LU Xiaowei, LIANG Youci, ZHONG Yunfei, CHEN Han

( School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Graphene-based conductive ink of different proportions was analyzed with the research on its application. The conductive inks with mass fraction of added graphene of 26 %, 28 %, 30 % and 32 % were labeled as sample A, B, C, and D respectively. The electrical resistivity and ink fineness of four groups of samples were measured in order to analyze the printing quality. The result indicated that: firstly, the resistivity of the conductive ink gradually decreased with the increasing amount of graphene, while sample D reached the lowest of  $5.42 \Omega \cdot \text{cm}$ . Secondly, the ink fineness increased gradually with the increasing amount of graphene in the range of the ink fineness of silk-screen printing. Thirdly, the conductive ink of the sample D performed the best in printing quality. The optimal ratio of conductive inks could be with 18% of linking acrylic resin, 34% of ethanol, 11% of glycerol, 2% of benzoate, 2% of conductive toner, 1% of PE-wax, 32% of conductive material graphene. Sample D conductive ink with good electrical conductivity realized high printing quality.

**Keywords:** graphene; conductive ink; electrical conductivity