



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104797666 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201380056803. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 21

C09D 11/52(2014. 01)

(30) 优先权数据

H01B 1/24(2006. 01)

61/719, 560 2012. 10. 29 US

B05D 3/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/065919 2013. 10. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/070500 EN 2014. 05. 08

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 包宏前 M·金 D·朱利由斯

M·里奥鲁克曼

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

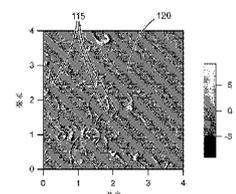
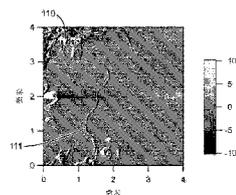
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

导电油墨和导电聚合物涂层

(57) 摘要

本发明提供一种导电油墨和导电涂层。所述导电油墨包括：导电聚合物溶液，其包含溶解在水基介质中的导电聚合物；以及分散在所述导电聚合物溶液中的碳纳米管和氧化石墨烯片材的混合物，其中所述碳纳米管与所述氧化石墨烯片材的重量比在 0.25 到 2.5 的范围内。所述导电涂层包括导电聚合物、以及分散在所述导电聚合物中的氧化石墨烯片材和碳纳米管的混合物，其中所述碳纳米管与所述氧化石墨烯片材的重量比在 0.25 到 2.5 的范围内，并且其中所述导电涂层在 550nm 处具有至少 75% 的光学透射率值。



导电油墨和导电聚合物涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及其中分散有碳纳米管和氧化石墨烯片材的导电油墨和导电聚合物涂层。

背景技术

[0002] 透明导体已用于以下多种光电子和光伏装置中：诸如，平板显示器、太阳能电池、光学通信装置、和固态照明装置。用于透明导体的常用材料是氧化铟锡 (ITO)，这部分地归因于 ITO 同时具有高光学透射率和低电阻率。然而，ITO 具有若干缺点，包括：上涨的铟成本、设置和维持溅射沉积线的成本、以及低沉积产率。ITO 还可能是易碎的，从而在相对低的应变下出现裂缝，而这会导致电阻的急剧增加。为尝试解决这些问题中的一些，经溶液处理的导电纳米材料（例如，包括碳纳米管的导电油墨）已为溅射 ITO 提供了一些可印刷的替代选择。

发明内容

[0003] 本发明描述了导电油墨、制备导电涂层的方法、导电涂层、和具有导电涂层的制品。本发明的导电油墨和导电涂层的优势包括在导电聚合物和导电聚合物溶液中的碳纳米管分散液具有改善的配方，以在需要导电涂层的制品中实现改善的导电性水平。

[0004] 在一个方面中，本发明描述一种包括导电聚合物溶液的导电油墨。所述导电聚合物溶液具有溶解在水基介质中的导电聚合物。碳纳米管和氧化石墨烯片材的混合物分散在所述导电聚合物溶液中。所述碳纳米管与所述氧化石墨烯片材的重量比（即（碳纳米管的重量）除以（氧化石墨烯片材的重量））在 0.25 到 2.5 的范围内。

[0005] 在另一个方面中，本发明描述一种提供导电涂层的方法，所述方法包括：向基板施加根据本发明的导电油墨，和在所述基板上使所述导电油墨退火以在所述基板上形成所述导电涂层。

[0006] 在另一个方面中，本发明描述一种导电涂层，所述导电涂层包括导电聚合物、以及分散在所述导电聚合物中的氧化石墨烯片材和碳纳米管的混合物，其中所述碳纳米管与所述氧化石墨烯片材的重量比在 0.25 到 2.5 的范围内，并且其中所述导电涂层在 550nm 处具有至少 75% 的光学透射率值。

[0007] 仍在另一个方面中，本发明描述一种制品，所述制品包括具有表面的基板，所述表面至少部分地涂布有根据本发明的导电涂层。

[0008] 本发明的这些方面和其他方面在下面的具体实施方式中将显而易见。然而，在任何情况下，都不应将上述发明内容视为是对可受权利要求书保护的题目的限制，无论此主题是在最初提交的专利申请的权利要求书中给出还是在修订的专利申请的权利要求书中给出，或者是在申请过程中给出。

附图说明

- [0009] 图 1A 是包括碳纳米管的涂层的原子力显微镜图像；
- [0010] 图 1B 是包括碳纳米管和氧化石墨烯片材的涂层的原子力显微镜图像；和
- [0011] 图 2 是本发明的导电涂层的示例性实施例的场发射扫描电子显微镜图像。

具体实施方式

[0012] 本发明的导电油墨包括可具有溶解在水基介质中的导电聚合物的导电聚合物溶液、以及分散在所述导电聚合物溶液中的碳纳米管和氧化石墨烯片材的混合物。碳纳米管和氧化石墨烯片材的混合物可用作对于配制本发明的导电油墨和形成本发明的导电涂层具有有用特性的混合纳米填料。

[0013] 术语“水基介质”是指用于导电聚合物溶液的液体介质，其包含相对于水基介质的总重量的至少 10 重量%、至少 20 重量%、至少 30 重量%、至少 40 重量%、至少 50 重量%、至少 55 重量%、至少 60 重量%、至少 65 重量%、至少 70 重量%、至少 75 重量%、至少 80 重量%、至少 85 重量%、至少 90 重量%、或者甚至至少 95 重量%的水。

[0014] 水基介质可任选地包含合适的水溶性有机溶剂。合适的水溶性有机溶剂可包括在 1 大气压力下具有最高至 150°C 的沸点的极性有机溶剂。在一些实施例中，水溶性有机溶剂具有至少 1.4 德拜的偶极矩。在一些实施例中，合适的水溶性有机溶剂的实例可包括醇类、醛类、羧酸、醚类、酮类、腈类、或它们的混合物中的一种或多种。合适的水溶性有机溶剂的具体实例可包括乙醛、乙酸、丙酮、乙二醇二甲醚、甲酸、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、乙腈、1,4-二氧戊环、四氢呋喃、或它们的混合物中的一种或多种。水溶性有机溶剂（如果被包含）可以相对于水基介质的总重量的最高至 50 重量%、最高至 40 重量%、最高至 30 重量%、最高至 20 重量%、最高至 10 重量%、或者甚至最高至 5 重量%的水平存在于水基介质中。水基介质的其余部分通常是水。

[0015] 本发明的导电油墨包括导电聚合物。导电聚合物可在由施加本发明的导电油墨并使所述导电油墨退火而形成的导电涂层中提供导电性水平。本文中所述的术语“导电”是指导电性，且术语“导电涂层”是指具有小于每平方 10^4 欧姆的薄层电阻值的涂层。通常使用四点探针方法（参见例如 1958 年贝尔系统技术杂志第 711-718 页 (The Bell System Technical Journal, pp. 711-718 (1958)) Smits, F. 所著的“以四点探针测量薄层电阻率 (‘Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe’)”) 来确定薄膜的平均薄层电阻值。

[0016] 导电聚合物，或更准确地说，本质导电聚合物是导电的有机聚合物。它们趋向于包含具有交替的单键和双键的共轭结构或偶联有原子（例如 N、S）的共轭段，从而为连续轨道交叠提供 p- 轨道。导电聚合物可包括聚噻吩类（例如，聚（3,4-亚乙二氧基噻吩））、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚咪唑、聚吡啶、聚吡啶庚因、聚芴、聚亚苯基、聚苯乙炔（例如，聚（对苯乙炔））、聚苯硫醚（例如，聚（对苯硫醚））、聚芘、聚萘、和聚蒽、或它们的混合物中的一种或多种。在一些实施例中，特别有用的导电聚合物是聚（3,4-亚乙二氧基噻吩），更优选的掺杂有聚磺苯乙炔的聚（3,4-亚乙二氧基噻吩）（“PEDOT:PSS”）。PEDOT:PSS 可具有对空气或对热优异的稳定性、良好的透射特性，且比常规的 ITO 更轻。

[0017] 导电聚合物可以相对于导电聚合物溶液总重量的至少 0.05 重量%、至少 0.1 重量%、或者甚至至少 0.5 重量%的浓度存在于导电聚合物溶液中。在一些实施例中，导电聚

合物以相对于导电聚合物溶液总重量的最高至 10 重量%、最高至 5 重量%、或者甚至最高至 2 重量%的浓度存在于导电聚合物溶液中。在一些实施例中,导电聚合物以相对于导电聚合物溶液总重量的 0.05 重量%到 10 重量%、0.1 重量%到 5 重量%、0.5 重量%到 5 重量%、或者甚至 0.5 重量%到 2 重量%范围内的浓度存在于导电聚合物溶液中。

[0018] 已观察到将碳纳米管 (“CNT”) 添加到导电聚合物中可在某些情况下增强一些导电涂层的导电性。本发明的导电油墨包括 CNT。在一些实施例中,CNT 可包括类似于石墨的管状分子,所述管状分子具有在约 1 纳米最高至 100 纳米的范围内的平均外直径和在 0.5 微米最高至 100 微米或更高的范围内的平均长度。CNT 可具有多种形式,包括例如:单壁碳纳米管 (“SWCNT”),所述单壁碳纳米管是呈管状的一个原子厚的碳原子单片材且具有低至约 1 纳米的直径;双壁碳纳米管 (“DWCNT”),所述双壁碳纳米管是呈管状的一个原子厚的碳原子片材的两个片材且具有低至约 2 纳米到约 4 纳米的直径;和多壁碳纳米管 (“MWCNT”),所述多壁碳纳米管具有呈管状的一个原子厚的碳原子片材的同心圆柱体外观,且具有在约 4 纳米到约 100 纳米范围内的直径。

[0019] 在一些典型实施例中,CNT 是“原始的”,这表示 CNT 在化学或其他类型的合成和/或纯化之后未经历任何表面改性处理。

[0020] 用于本发明的 CNT 可通过购买获得或者可通过所属领域的技术人员已知的方法制备。可通过各种方法制备 SWCNT,所述方法包括例如在惰性气体环境中诱发穿过碳阴极和碳阳极的电弧放电(参见例如 Samaranayake 等人的美国公布专利申请 2011/0262341)。可通过任何合适的方式获得 DWCNT,所述方式包括例如在氧化镁催化剂上使甲烷与合适的铁接触(参见例如 Sato 等人的美国公布专利申请 2011/0127472)。可在存在负载型催化剂的情况下通过气相沉积来获得 MWCNT(参见例如 Serp 等人的美国公布专利申请 2004/0234445)。这种 MWCNT 可具有介于 10nm 和 50nm 之间的直径和可达到 70 微米的长度。SWCNT、DWCNT、和 MWCNT 可通过使用酸溶液(例如硫酸、盐酸)洗涤进行纯化,以便去除残余的无机和金属杂质。

[0021] 可从商业供应商获得 CNT 的合适实例。举例来说,具有 8-15nm 的标称外直径和 10-30 微米的标称长度的 MWCNT 可以商品名“MWCNTS SKU-030102”购自佛蒙特州布拉特伯勒市的 Cheap Tubes 有限公司(Cheap Tubes, Inc. (Brattleboro, VT))。

[0022] 需要提供包括 CNT 和导电聚合物的水基导电油墨,以获得具有增强的导电性的导电涂层。然而,为配制包括 CNT 的水基导电油墨所作的努力通常由于 CNT 的聚合和/或沉淀而充满困难。此聚合和/或沉淀可不利于形成可用的导电涂层。通常,包括 CNT 的涂层的良好导电性的先决条件是 CNT 在涂层中具有精细分散。据认为,当多个 CNT 相互之间的关联性变得越来越大时,CNT 提供的导电性增强小于 CNT 被精细分散时。尽管已进行各种尝试通过例如添加表面活性剂(例如,十二烷基硫酸钠)来提供 CNT 在水基介质中的分散,但此类材料的添加有时可带来其他困难,包括干扰所得的导电涂层中的所需材料特性(例如透射率)。

[0023] CNT 可以足以在本发明的导电涂层中产生至少约 0.001 重量%的 CNT 的量而存在于导电油墨中。然而,通常也需要在导电油墨中提供与其他组分(具体来讲氧化石墨烯材料)具有合适比率的 CNT,以获得 CNT 在导电油墨和所得导电涂层中的精细分散。在一些实施例中,CNT 可以足以产生(即在基板上施加导电油墨并使所述导电油墨退火后)以下

导电涂层的量而存在于导电油墨中,所述导电涂层中所具有的 CNT 在相对于导电涂层总重量的 0.05 重量%到 30 重量%、0.1 重量%到 20 重量%、0.2 重量%到 10 重量%、或者甚至 0.4 重量%到 5 重量%的范围内。

[0024] 本发明的导电油墨包括氧化石墨烯(GO)。氧化石墨烯通常包括平坦氧化石墨烯片材(“GO 片材”),所述片材具有排列成与石墨类似的分层结构的碳原子并且具有比石墨中的层间距大大约两倍的层间距。鉴于在 xyz 坐标系中取向的 GO 片材,单独 GO 片材在 x、y 方向上的尺寸可通常最高至约 5 微米(或者甚至最高至 100 微米),而 z 方向上的平均尺寸(即,厚度)通常小于 5 纳米(例如约 0.7 到 2 纳米)。GO 片材可交叠、可堆叠(例如,多层氧化石墨烯片材可堆叠到最高至约 10 纳米或更大的厚度)、可折叠、且重要的是可与其他形式的碳(包括碳纳米管)相关联。

[0025] 作为石墨烯的氧化形式的 GO 片材通常在 GO 片材的边缘周围和主表面上具有氧化官能度,包括例如羧基基团(-COOH)、羟基基团(-OH,包括酚-OH 基团)、碳基基团(-C(=O))和环氧基团(桥氧原子)。氧化官能度易于增大 GO 片材的极性(和亲水性)。

[0026] 通常,可使用赫默方法的变型形式(例如参见 Hummers 等人的“制备氧化石墨烯”(“Preparation of Graphite Oxide”),美国化学会志(J. Am. Chem. Soc.), 80, p. 1339(1958); 美国专利 2,798,878(Hummers); 和 McAllister 等人的“通过使石墨氧化和热膨胀制备的单片材功能化石墨烯”(“Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite”), Chem. Mater., 19, pp. 4396-4404(2007))通过使石墨粉暴露于强氧化条件下(包括暴露于氧化剂(例如硫酸、硝酸、高锰酸钾、过硫酸钾、过氧化氢、五氧化二磷、或其组合))来制备 GO 片材,但也可使用所属领域的技术人员已知的其他氧化方法。

[0027] 可通过石墨在水性溶液中的化学剥离作用通过以下方法制备氧化石墨烯片材:首先在石墨的碳层上引入氧化官能度,然后在水中进行温和的超声降解以剥离氧化石墨烯片材。据认为,氧化石墨层之间的层间偶联会因酸处理和/或与水的氢键结合而变弱,从而导致 GO 片材的剥离(参见例如 Zhang 等人的“使用化学剥离大规模地进行氧化石墨烯片材的尺寸受控合成”(“Size-Controlled Synthesis of Graphene Oxide Sheets on a Large Scale Using Chemical Exfoliation”),在 2009 年出版的 Carbon, 47, 第 3365-3380 页;和 Sinitiskii 等人的“产生氧化石墨烯和相关材料的化学方法”(“Chemical Approaches to Produce Graphene Oxide and Related Materials”),在 2012 年出版的石墨烯纳米电子学:从材料到电路(Graphene Nanoelectronics:From Materials to Circuits)中第 205-234 页)。

[0028] 在导电油墨的一些实施例中,GO 片材可以相对于导电聚合物溶液总重量的至少约 0.001 重量%、至少 0.005 重量%、至少 0.01 重量%、或者甚至至少 0.02 重量%的浓度存在。在一些实施例中,GO 片材以相对于导电聚合物溶液总重量的最高至 0.5 重量%、最高至 0.2 重量%、或者甚至最高至 0.1 重量%的浓度存在于导电油墨中。在一些实施例中,GO 片材以相对于导电聚合物溶液总重量的 0.005 重量%到 0.5 重量%、或者 0.01 重量%到 0.2 重量%、或者甚至 0.02 重量%到 0.1 重量%范围内的浓度存在于导电油墨中。

[0029] GO 片材可被认为是两亲的,具有疏水域和亲水域的组合。本发明的导电油墨的实施例利用 GO 片材的两亲特性与 CNT 和水基介质两者相关联,以增强 CNT 的分散。不受理论

的约束,据认为,GO片材彼此之间和与CNT之间的关联至少部分地通过它们各自的疏水域之间的 π -堆叠相互作用而发生。已观察到相对于没有GO片材的水基分散,GO片材与CNT在水基介质中的关联会导致CNT在所得导电涂层中增强的分散(例如,参见实例部分)。所述增强的分散会使导电涂层的导电性增强。

[0030] 对于本发明的导电油墨,提供CNT和GO片材的混合物。CNT和GO片材可形成碳纳米管:氧化石墨烯(“CNT:GO”)复合物、或混合物,这有助于CNT在水基介质中的分散。在一些实施例中,碳纳米管与氧化石墨烯片材的重量比可在0.25到2.5、或者0.5到2、或者0.5到1.5、或者甚至1到1.5的范围内。碳纳米管与氧化石墨烯片材的重量比应被选择成位于不会导致形成CNT沉淀物、或GO片材沉淀物、或所述两者的沉淀物的范围内。在本发明的导电油墨中形成分散的CNT:GO复合物被认为可增强在水基介质中形成CNT精细分散的能力,从而导致通过在基板上施加导电油墨并使所述油墨退火而形成的导电涂层具有增强的导电性。

[0031] 不希望受理论的约束,据认为,在不存在GO片材的情况下,少量的CNT可通过提供贯穿导电聚合物基质的导电路径来增强导电聚合物薄膜的导电性,且理论上,CNT浓度的增加可提供改善的导电性。然而,在不存在GO片材的情况下,随着CNT量的增加,已观察到可形成CNT的高度相关联的聚合物和/或沉淀物(例如,参见实例部分中的比较例B)。

[0032] 在一些实施例中,本发明的导电油墨可包括“导电性增强剂”(或“掺杂剂”)材料,所述材料适用于进一步增强通过将导电油墨施加到基板而形成的涂层的导电性。所述导电性增强剂被选择成能够分散在水基介质中并能够进一步有助于抑制CNT聚合。在一些实施例中,导电性增强剂溶解在水基介质中。在典型实施例中,导电性增强剂在1大气压力下具有至少150°C的沸点。合适的导电性增强剂的实例可包括亚砷、亚烷基乙二醇、二烯基乙二醇、聚烷二醇、多元醇、酚类、或它们的混合物中的一种或多种。在一些实施例中,合适的导电性增强剂的具体实例可包括二甲亚砷(DMSO)、乙二醇、二甘醇、丙三醇、山梨醇、2-甲氧基苯酚、或它们的混合物中的一种或多种。

[0033] 对于包括导电性增强剂的导电油墨的一些实例(例如,当导电聚合物是PEDOT:PSS时),已观察到以DMSO作为导电性增强剂可导致最终涂层的导电性显著增强。不受理论的约束,据认为,添加导电性增强剂可有助于增加导电聚合物中各导电区域之间的界面连接,且可能在使导电油墨干燥以形成导电涂层期间允许导电物质对齐。

[0034] 可在相对于导电油墨组合物的总重量的0.1重量%到约5重量%的范围内任选地提供其他添加剂。其他添加剂可包括例如有机分散剂、表面活性剂、稳定剂、或它们的混合物。

[0035] 本发明的导电油墨可通过以下方式形成:将导电聚合物溶解在水基介质中以形成导电聚合物溶液,并将氧化石墨烯片材和碳纳米管的混合物分散在所述导电聚合物溶液中。可使用声波降解法在水基介质中分散GO和CNT。声波降解时间(例如,5分钟到120分钟)和功率(例如,20W到150W)可被调整成有助于在导电聚合物溶液中获得分散的GO和CNT,并注意不会因延长的声波降解时间或提高的功率条件而引起CNT的破裂。

[0036] 可通过任何合适的技术将导电油墨施加到基板,所述技术包括例如喷涂、浸涂、旋转涂布、喷墨印刷、丝网印刷、狭缝式挤压涂布、涂刀涂布、帘式涂布、凹面涂布、辊式涂刀涂布、和辊式涂布中的一种或多种。

[0037] 本发明的合适的基板可选自以下多种材料中的一种或多种包括：陶瓷、聚合物、金属、或其组合中的一种或多种。在一些实施例中，基板包括柔性材料，诸如例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、双轴取向的聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、或其组合中的一种或多种。在一些实施例中，基板可包括柔性多层聚合物膜，所述膜包括由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、双轴取向的聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、或其组合中的一种或多种形成的层。柔性玻璃也可单独地或与聚合物材料的一个或多个层相结合而用作基板。

[0038] 在一些实施例中，基板被选择成是透明的、或柔性的、或者既是透明的又是柔性的。在一些实施例中，选择导电涂层和基板的组合以提供柔性的或透明的制品、或者既是柔性的又是透明的制品。此处的术语“柔性的”是指具有最大到 125 微米的厚度、可被卷绕到具有 1 厘米直径的杆上且不会破损的膜。术语“透明的”是指允许约 400nm 到约 700nm 的入射电磁辐射的至少一部分的至少 75% 穿过其的一个或多个层。术语“光学透射率”是指在约 400nm 到约 700nm 范围内的指定波长处穿过样品的入射电磁辐射的分数。在一些实施例中，制品在 550nm 处具有至少 75%、至少 80%、至少 85%、或者甚至至少 90% 的光学透射率值。

[0039] 在典型实施例中，在基板上使导电油墨退火。所述退火步骤可包括将基板上的导电油墨暴露于在约 80°C 到约 150°C 的范围内的温度中达合适的时间段，从而通常从导电涂层中去除大部分或基本上所有的水和水溶性有机溶剂（若存在）。可执行所述退火步骤达任何合适的时间段，例如在 10 分钟到 120 分钟的范围。在合适的退火条件的实施例中，未观察到可见的液滴（即，具有大于 1 微米的尺寸的液滴）。在一些实施例中，导电性增强剂材料的一部分也可在退火过程期间被去除，但所述退火步骤通常不需要包括降低留在导电涂层中的导电性增强剂的含量。可通过任何合适的技术执行退火，例如红外加热、介电干燥、对流干燥、超临界干燥、真空干燥、或其组合中的一种或多种。虽然退火过程实现了水基介质的至少部分移除，但也可能所述退火过程会导致所形成的导电涂层中的导电聚合物链发生构象改变。据认为，主要构象可从线圈和展开的线圈变为展开的线圈和线状，并且这种构象变化可导致链内和链间的载流子迁移率增大，从而增强导电涂层的导电性。

[0040] 在一些实施例中，可在“卷对卷”设备上将导电油墨施加到基板并执行随后的退火，其中基板被提供为卷绕到基板膜辊上的连续基板膜。从基板膜辊递送（即退绕）基板膜，沿其纵向方向运送所述基板膜，然后在运送期间通过任何合适的方法（例如喷涂）将导电油墨施加到基板膜。然后，将施加有导电油墨的基板膜在运送期间置于退火条件下，以在基板上形成导电涂层。然后，可将上面具有导电涂层的基板膜卷起。所属领域的技术人员可基于对例如所需涂层厚度和所需退火时长等变量的考虑而选择例如线速度、导电油墨施加速率、和退火条件等参数。

[0041] 本发明的导电涂层包括导电聚合物和分散在导电聚合物中的 GO 片材和 CNT 的混合物。在一些实施例中，导电涂层中的 GO 片材材料的量是相对于导电涂层总重量的至少 0.1 重量%、至少 0.2 重量%、至少 0.25 重量%、至少 0.5 重量%、或者甚至至少 1 重量%。在一些实施例中，导电涂层中的 GO 片材材料的量是相对于导电涂层总重量的最高至 15 重量%、最高至 10 重量%、或者甚至最高至 5 重量%。在一些实施例中，导电涂层中的 GO 片材材料的量在相对于导电涂层总重量的 0.25 重量% 到 15 重量%、0.5 重量% 到 10 重量%、

或者甚至 1 重量%到 5 重量%的范围内。

[0042] 在一些实施例中,导电涂层中的 CNT 的量是相对于导电涂层总重量的至少 0.05 重量%、至少 0.1 重量%、至少 0.2 重量%、或者甚至至少 0.4 重量%。在一些实施例中,导电涂层中的 CNT 的量是相对于导电涂层总重量的最高至 30 重量%、最高至 20 重量%、最高至 10 重量%、或者甚至最高至 5 重量%。在一些实施例中,导电涂层中的 CNT 的量在相对于导电涂层总重量的 0.05 重量%到 30 重量%、0.1 重量%到 20 重量%、0.2 重量%到 10 重量%、或者甚至 0.4 重量%到 5 重量%的范围内。

[0043] 在一些实施例中,本发明的导电涂层可包括至少 0.25、至少 0.5、至少 0.7、至少 0.9、或者甚至至少 1 的 CNT 与 GO 片材的重量比。在一些实施例中,导电涂层可包括最高至 2.5、最高至 2、最高至 1.5、最高至 1.2、或者甚至最高至 1.1 的 CNT 与 GO 片材的重量比。在一些实施例中,导电涂层可包括在 0.25 到 2.5、0.5 到 2、0.5 到 1.5、1 到 1.5、或者甚至 1 到 1.2 范围内的 CNT 与 GO 片材的重量比。

[0044] 本发明的导电涂层的各种实施例可具有最高至每平方 3000 欧姆、最高至每平方 2800 欧姆、最高至每平方 2500 欧姆、最高至每平方 2000 欧姆、最高至每平方 1500 欧姆、最高至每平方 1000 欧姆、最高至每平方 900 欧姆、或者甚至最高至每平方 800 欧姆的平均薄层电阻值。在一些实施例中,导电涂层具有在每平方 800 欧姆到每平方 2800 欧姆、每平方 900 欧姆到每平方 2800 欧姆、或者甚至每平方 800 欧姆到每平方 1000 欧姆范围内的平均薄层电阻值。

[0045] 在一些实施例中,需要导电聚合物在导电涂层中是透明的。在一些实施例中,导电涂层在 550nm 处具有至少 75%、或至少 80%、或至少 85%、或至少 90%、或者甚至至少 95% 的光学透射率值。

[0046] 导电涂层可以是具有至少 20 纳米、至少 30 纳米、至少 40 纳米、至少 50 纳米、或者甚至至少 60 纳米的厚度的膜。在一些实施例中,导电涂层是具有最高至 250 纳米、最高至 200 纳米、最高至 150 纳米、或者甚至最高至 120 纳米的厚度的膜。在一些实施例中,导电涂层是具有在 20 纳米到 250 纳米、40 纳米到 150 纳米、或者甚至 60 纳米到 120 纳米范围内的厚度的膜。

[0047] 有时需要导电聚合物能够在柔性基板上形成柔性导电涂层。对于最高至甚至 1cm 的柔性基板,当带涂层的基板被卷绕于所具有的直径是基板厚度的 80 倍的杆上时,可保持柔性涂层的至少 95% 的导电性。

[0048] 退火的导电涂层可包含相对于导电涂层总重量的最高至 5 重量%、最高至 4 重量%、最高至 3 重量%、最高至 2 重量%、最高至 1 重量%、最高至 0.5 重量%、或者甚至最高至 0.1 重量%的水。然而,为了能够导电,不需要使导电涂层包含最高至上述任一者的含量的水。

[0049] CNT 在本发明的导电涂层中的分布优选地包括“域网络”,所述域网络是指在小范围内与 GO 片材相关联的 CNT 之间的互连。典型的域网络尺寸可被认为是约 10 微米 x 10 微米。在域网络中的 CNT 优选均匀地分布在导电聚合物中。

[0050] 本发明的制品可通过以下方式制备:将本发明的导电油墨施加到基板的表面的至少一部分上,然后在基板的表面上使导电油墨退火,以形成具有导电涂层的制品。可用的制品可包括例如电磁屏蔽膜/编制带、射频识别 (RFID) 标签/标牌、抗静电标牌/膜、和用于

柔性光伏电池、电致变色装置、柔性显示器、触摸屏和有机发光二极管 (OLED) 的透明电极。

[0051] 示例性实施例的列表

[0052] 实施例 1:一种导电油墨,所述导电油墨包括:

[0053] 导电聚合物溶液,所述导电聚合物溶液包含溶解在水基介质中的导电聚合物;以及

[0054] 分散在所述导电聚合物溶液中的碳纳米管和氧化石墨烯片材的混合物,其中所述碳纳米管与所述氧化石墨烯片材的重量比在 0.25 到 2.5 的范围内。

[0055] 实施例 2:根据实施例 1 所述的导电油墨,其中所述导电聚合物基于所述导电聚合物溶液的总重量以在 0.05 重量%到 10 重量%范围内的浓度存在于所述导电聚合物溶液中。

[0056] 实施例 3:根据实施例 1 或实施例 2 所述的导电油墨,其中所述氧化石墨烯片材基于所述导电聚合物溶液的总重量以在 0.005 重量%到 0.5 重量%范围内的浓度存在于所述导电聚合物溶液中。

[0057] 实施例 4:根据实施例 1 至 3 中任一项所述的导电油墨,其中所述导电聚合物包含聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚咪唑、聚吡啶、聚吡咯、聚吡啶、聚吡啶、聚芴、聚亚苯基、聚苯乙炔、聚苯硫醚、聚萘、聚萘、和聚萘、或它们的混合物中的一种或多种。

[0058] 实施例 5:根据实施例 1 至 4 中任一项所述的导电油墨,其中所述导电聚合物包含聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)、聚(对苯硫醚)、聚(对苯乙炔)、或它们的混合物中的一种或多种。

[0059] 实施例 6:根据实施例 1 至 5 中任一项所述的导电油墨,其中所述导电聚合物是掺杂有聚磺苯乙炔的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)。

[0060] 实施例 7:根据实施例 1 至 6 中任一项所述的导电油墨,其中所述水基介质包含水溶性有机溶剂,其中所述水溶性有机溶剂在 1 大气压力下具有最高至 150°C 的沸点。

[0061] 实施例 8:根据实施例 1 至 7 中任一项所述的导电油墨,还包括溶解在所述导电聚合物溶液中的导电性增强剂,其中所述导电性增强剂在 1 大气压力下具有至少 150°C 的沸点。

[0062] 实施例 9:根据实施例 8 所述的导电油墨,其中所述导电性增强剂是二甲亚砜、乙二醇、二甘醇、丙三醇、山梨醇、2-甲氧基苯酚、或它们的混合物中的一种或多种。

[0063] 实施例 10:根据实施例 1 至 9 中任一项所述的导电油墨,其中所述碳纳米管与所述氧化石墨烯片材的重量比在 0.25 到 2 的范围内。

[0064] 实施例 11:一种导电涂层,包括:

[0065] 导电聚合物;以及

[0066] 分散在所述导电聚合物中的氧化石墨烯片材和碳纳米管的混合物,其中所述碳纳米管与所述氧化石墨烯片材的重量比在 0.25 到 2.5 的范围内,并且其中所述导电涂层在 550nm 处具有至少 75% 的光学透射率值。

[0067] 实施例 12:根据实施例 11 所述的导电涂层,其中所述氧化石墨烯片材以相对于所述导电涂层总重量的 0.1 重量%到 5 重量%范围内的量存在。

[0068] 实施例 13:根据实施例 11 或实施例 12 所述的导电涂层,其中所述碳纳米管与所述氧化石墨烯片材的重量比在 0.25 到 2 的范围内,并且其中所述导电涂层在 550nm 处具有

至少 80% 的光学透射率值。

[0069] 实施例 14 :根据实施例 11 至 13 中任一项所述的导电涂层,其中所述涂层具有在 20nm 到 250nm 范围内的厚度。

[0070] 实施例 15 :根据实施例 11 至 14 中任一项所述的导电涂层,其中所述导电涂层具有在每平方 800 欧姆到每平方 2800 欧姆范围内的平均薄层电阻值。

[0071] 实施例 16 :根据实施例 11 至 15 中任一项所述的导电涂层,其中水以占所述导电涂层总重量的最高至 5 重量%的量存在。

[0072] 实施例 17 :一种在基板上提供导电涂层的方法,所述方法包括以下步骤:

[0073] 向基板施加根据实施例 1 所述的导电油墨;以及

[0074] 在所述基板上使所述导电油墨退火以在所述基板上形成所述导电涂层。

[0075] 实施例 18 :根据实施例 17 所述的方法,其中所述退火步骤是在在 80 到 150°C 范围内的温度下执行。

[0076] 实施例 19 :根据实施例 17 或实施例 18 所述的方法,其中所述基板是柔性的。

[0077] 实施例 20 :根据实施例 17 或实施例 18 所述的方法,其中所述基板是透明的。

[0078] 实施例 21 :根据实施例 17 或实施例 18 所述的方法,其中所述基板是柔性的和透明的。

[0079] 实施例 22 :根据实施例 17 至 21 中任一项所述的方法,其中所述施加步骤包括喷涂、浸涂、旋转涂布、喷墨印刷、丝网印刷、狭缝式挤压涂布、涂刀涂布、帘式涂布、凹面涂布、辊式涂刀涂布、和辊式涂布中的一种或多种。

[0080] 实施例 23 :根据实施例 17 至 22 中任一项所述的方法,还包括通过执行石墨的化学剥离而在根据实施例 17 所述的导电油墨中提供氧化石墨烯片材。

[0081] 实施例 24 :根据实施例 17 至 23 中任一项所述的方法,其中所述退火步骤包括红外加热、介电干燥、对流干燥、超临界干燥、真空干燥、或其组合中的一种或多种。

[0082] 实施例 25 :根据实施例 17 至 24 中任一项所述的方法,其中所述基板是卷绕到基板膜辊上的连续基板膜,其中从基板膜辊递送基板膜,沿其纵向方向运送所述基板膜,在运送期间使基板膜经历所述施加和退火步骤,然后将上面具有导电涂层的基板膜卷起。

[0083] 实施例 26 :一种制品,包括具有表面的基板,其中所述表面至少部分地涂布有根据实施例 11 所述的导电涂层。

[0084] 实施例 27 :根据实施例 26 所述的制品,其中所述制品在 550nm 处具有至少 75% 的光学透射率值。

[0085] 实施例 28 :根据实施例 26 或实施例 27 所述的制品,其中所述基板是柔性的。

[0086] 实施例 29 :根据实施例 26 或实施例 27 所述的制品,其中所述基板是透明的。

[0087] 实施例 30 :根据实施例 26 或实施例 27 所述的制品,其中所述基板是柔性的和透明的。

[0088] 实施例 31 :根据实施例 26 至 30 中任一项所述的制品,其中所述基板包括是陶瓷、聚合物、金属、或其组合中的一种或多种的材料。

[0089] 实施例 32 :根据实施例 26 至 31 中任一项所述的制品,其中所述基板包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、双轴取向的聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、或其组合中的一种或多种。

[0090] 实施例 33 :根据实施例 26 至 32 中任一项所述的制品,其中所述基板包括柔性玻璃。

[0091] 实例

[0092] 材料

[0093]

石墨粉	天然石墨粉, <100 微米, Fluka, 丙烯酰胺级别 (purum grade), 可购自密苏里州圣路易斯市的 Sigma 奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
MWCNT	具有 8-15nm 的标称外径和 10-30 微米的标称长度的多壁碳纳米管材料, 可以商品名: “MWCNTS SKU-030102” 购自佛蒙特州布拉特尔伯勒市的 Cheap Tubes 有限公司
H ₂ SO ₄	硫酸, 97%, ACS 试剂级别, 可购自 Sigma 奥德里奇化学公司
K ₂ S ₂ O ₈	过硫酸钾, >99%, ACS 试剂级别, 可购自 Sigma 奥德里奇化学公司

[0094]

P_2O_5	五氧化二磷, >98%, ACS 试剂级别, 可购自 Sigma 奥德里奇化学公司
$KMnO_4$	高锰酸钾, 可购自 Sigma 奥德里奇化学公司
PEDOT:PS S	掺杂有聚(4-苯乙烯磺酸)的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩), CLEVIOS P 级别, 1.3 重量%水溶液, 可购自德国 Heraeus 公司
$NaNO_3$	硝酸钠, >99%, ReagentPlus 级别, 可购自 Sigma 奥德里奇化学公司
HCl	盐酸, 37%, ACS 试剂级别, 可购自 Sigma 奥德里奇化学公司
H_2O_2	过氧化氢, 30 重量%水性溶液, ACS 试剂级别, 可购自 Sigma 奥德里奇化学公司
DMSO	二甲亚砜, 可购自 Sigma 奥德里奇化学公司

[0095] 制备氧化石墨烯 (GO) 片材

[0096] 如在以下细节中所述, 使用经修改的赫默方法从天然石墨粉合成 GO 片材。首先, 将石墨粉 (3 克) 放入由以下组成的 80°C 的溶液中: 浓 H_2SO_4 (97 重量%, 12mL)、 $K_2S_2O_8$ (2.5 克)、和 P_2O_5 (2.5 克)。使用电热板将所述混合物保持在 80°C 下达 6 小时。继而将所述混合物冷却到室温, 然后用 0.5L 的去离子水稀释并隔夜保持。然后, 使用 0.2 微米的尼龙过滤器 (可以商品名“WATERMAN”购自英格兰梅德斯通市的 Waterman 国际股份有限公司 (Waterman International Ltd., Maidstone, England)) 过滤所述混合物, 并用去离子水洗涤所收集到的固体以去除残留的酸。将产品在周围环境下隔夜干燥, 以提供预氧化的石墨。然后根据以下步骤使预氧化的石墨经历进一步的氧化。简略地说, 将 1 克预氧化的石墨和 0.5 克硝酸钠放在烧瓶中。在冰水浴中边搅拌边加入浓 H_2SO_4 (97 重量%, 25mL), 缓慢加入 3 克 $KMnO_4$ 历时约 1 小时。在冰水浴中持续搅拌 2 小时。在室温下将混合物大力搅拌 2 天之后, 边搅拌边加入 100mL 5 重量%的 H_2SO_4 水性溶液历时约 1 小时, 并将温度保持在 98°C。在 98°C 下将所得的混合物进一步搅拌 2 小时。将温度降低到 60°C, 加入 3mL 的 H_2O_2 (30 重量%水性溶液), 然后在室温下将混合物搅拌 2 小时。在另一个 0.2 微米的尼龙膜上收集氧化产物, 并以 10% w/v 的 HCl 水性溶液洗涤所述氧化产物, 然后以大量去离子水重复洗涤所述氧化产物来提供 GO 片材材料。

[0097] GO-MWCNT 复合物的制备与表征

[0098] 在超声装置中 (可以商品名“SONICATOR 3000”购自康涅狄格州牛顿市的 QSonica 有限责任公司 (QSonica, LLC., Newton, CT)) 以 30W 的功率通过超声降解将正如以上刚才所述制备的 GO 片材材料分散在水中 (0.2mg/mL) 持续 30 分钟, 以产生 GO 胶态悬浊液。将 MWCNT 的样品注入到所获得的 GO 胶态悬浊液中 (MWCNT 与 GO 的比例是 1:2; 所获得的 MWCNT 样品

最初是凝聚物的形式),并以 30W 的功率将混合物进一步超声降解 1 小时以形成 GO-MWCNT 复合物的悬浊液。MWCNT 的对照悬浊液也以同样的方式制备,只是不包括 GO 片材材料。使用 AFM 仪器(可以商品名“MODEL MFP-3D-BIO”购自加利福尼亚州戈利塔的 Asylum Research 公司(Asylum Research, Goleta, CA))以各种方法通过原子力显微(“AFM”)测量来检测 GO-MWCNT 复合物的悬浊液和 MWCNT 的对照悬浊液。AFM 的样品通过以下方式制备:将悬浊液的等分部分滴到新鲜的硅片上,然后在周围环境条件下使其干燥。图 1A 和图 1B 中的 AFM 数字图像具有以微米为单位的 x 维度和 y 维度,和以纳米为单位的 z 维度,如每个数字图像右侧的阴影栏所指示。图 1A 中的 AFM 图像显示即使在超声降解的协助下,MWCNT111 在不存在 GO 片材的情况下仍然无法在水中形成稳定的悬浊液,而是以彼此相互缠结的形式出现,具有可观察到的沉淀物和聚合物(例如,聚合物 110)。单独地观察到 GO 片材材料(在不存在添加的 MWCNT 材料的情况下)在水中以及各种其他的极性有机溶剂中形成稳定和均匀的胶态悬浊液(例如,GO 片材材料以最高至 2mg/mL 的浓度均匀分散在 N,N-二甲基甲酰胺中)。图 1B 是 GO-MWCNT 复合物的 AFM 数字图像,观察到所述复合物在干燥的 AFM 样品中呈现为通心粉状的 MWCNT 115 随机地与 GO 片材 120 相关联,如图 1B 中的 AFM 图像所示,而未观察到严重的 MWCNT 聚合物。

[0099] 实例 1 至 6 :GO-MWCNT/PEDOT:PSS 导电油墨和导电涂层的制备和表征

[0100] 为制造导电油墨,分散在水中的 3mL 的 GO 片材材料的样品(1.0mg/mL ;使用声波降解将 GO 片材材料分散在水中)被分散在 12mL PEDOT:PSS 溶液中(在水中 1.3 重量%)以实现 GO 片材材料的固定浓度(在 PEDOT:PSS 溶液中每毫升分散液 0.2 毫克 GO 片材材料)。向 GO/PEDOT:PSS 分散液的六份样品中的每一份中加入选定量的 MWCNT,以获得如下表 1 所示的实例 1 至 6 的 MWCNT 与 GO 的重量比范围。在 30W 的功率下将这些混合物中的每一个超声降解 1 小时以产生 GO-MWCNT/PEDOT:PSS 分散液。

[0101] 表 1

[0102]

样品	MWCNT 与 GO 片材的重量比	在 550nm 处的光学透射率, %	涂层的薄层电阻, 欧姆/平方
比较例 A (PEDOT:PSS)	不适用	86.8	4100 ± 300
比较例 B (CNT/PEDOT:PSS)	不适用	81.6	2680 ± 150
比较例 C (GO/PEDOT:PSS)	不适用	85.3	4000 ± 225
实例 1	0.25	83.8	2800 ± 250
实例 2	0.5	83.5	1880 ± 150
实例 3	1.0	80.9	900 ± 100
实例 4	1.5	80.4	1150 ± 180

[0103]

实例 5	2.0	80.4	1700 ± 180
实例 6	2.5	78.9	1780 ± 250

[0104] NA = “不适用”

[0105] 在超声降解步骤之后, 将二甲亚砜 (5% 体积比) 掺入到每一份 GO-MWCNT/PEDOT:PSS 分散液中, 以实现实例 1 至 6 的导电油墨。使用喷枪将这些油墨喷射到经预处理的玻璃基板 (每一个在丙酮、2-丙醇、和去离子水中通过浸泡和超声降解预处理 30 分钟), 并将所得的导电涂层在 100°C 下退火处理 20 分钟。在所有喷射过程中使诸如压缩氮气的压力 (80p. s. i.)、喷射角 (45°) 和距离 (30cm) 和油墨体积 (2mL) 等参数保持恒定。干燥涂层的厚度在 60 到 120nm 的范围内。所得的导电涂层根据其在配制对应油墨期间 MWCNT 与 GO 的初始比例而被指定为实例 1 至 6 的样品。另外使用实质上相同的方案制备 PEDOT:PSS、MWCNT/PEDOT:PSS 和 GO/PEDOT:PSS 复合涂层的对照样品 (分别被表示为比较例 A、比较例 B 和比较例 C) 以作对比。表 1 概述实例 1 至 6 和比较例 A 到 C 的样品和所测量特性。

[0106] 使用 UV-Vis 光谱仪 (可以商品名 “CARY 50BIO SPECTROMETER” 购自澳大利亚维多利亚市马尔格雷夫的 Varian Australia 公司) 表征沉积在玻璃基板上的导电涂层在垂直入射处的光学透射率。在表 1 中概述实例 1 至 6 在 550nm 处的光学透射率值。由于 GO 浓度在实例 1 至 6 的所有样品中是恒定的, 所以 MWCNT 浓度看起来对光学透射率具有直接影响。也可在视觉上观察到具有更高 MWCNT 浓度的涂层看起来透明度更低。

[0107] 使用万用表 (可以商品名 “MODEL 34401A DIGITAL MULTIMETER” 购自加利福尼亚

州圣克拉拉市的安捷伦科技公司 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA)) 获得对实例 1 至 6 的样品的四点薄层电阻测量, 结果概述在表 1 中。如所示, 当 MWCNT:GO 的重量比从 0.25:1 增加到 1:1 时, GO-MWCNT/PEDOT 涂层的电阻率降低, 但当所述重量比进一步地从 1:1 增加到 2.5:1 时, 所述电阻率升高。实例 3 (MWCNT:GO 的重量比 = 1:1) 具有每平方 900 ± 100 欧姆的最低薄层电阻值。

[0108] 当 MWCNT 与 GO 片材材料的初始比例较低时, MWCNT 呈现出被很好地分散, 如在图 2 的代表性 SEM 图像中针对实例 3 所示。据认为, 被很好地分散的 MWCNT 201 形成导致所观察到的低薄层电阻的导电网络。

[0109] 实例 5 具有更高的 MWCNT:GO 片材的重量比 (即 2:1), 且在通过 SEM (未示出) 观察分散的 MWCNT 时, 也可在聚合物基质中观察到小的束。实例 5 的导电涂层显示出比实例 3 更高的电阻率。进一步增大 MWCNT 与 GO 片材的比例会进一步降低 PEDOT:PSS 涂层的导电性, 如由针对实例 6 所观察到的增大的电阻率所体现。

[0110] 为进一步理解实例 3 中 GO 片材惊人的良好分散剂作用, 在比较例 A 到 C 的样品上进行对照实验。在比较例 B 中的 MWCNT 的浓度和在比较例 C 中的 GO 的浓度被保持为与实例 3 相同, 且所观察到的结果概述在表 1 中。

[0111] 比较例 B 的薄层电阻约为每平方 2700 欧姆, 其低于比较例 A 的薄层电阻; 可能 MWCNT 的存在由于 MWCNT 的固有导电性而提高了 PEDOT:PSS 的导电性。然而, 比较例 B 的薄层电阻比实例 3 的薄层电阻高接近 3 倍, 尽管它们具有相等的 MWCNT 浓度 (即 0.2mg/mL), 这显示出实例 3 中 GO 片材的强大分散剂作用。

[0112] 通过 SEM 检测实例 3 和比较例 B 的表面形态。在实例 3 的样品中观察到精细分散的 MWCNT (例如图 2 中的 201), 而在比较例 B 的样品中可看到大的 MWCNT 束 (未示出), 这表明可能在比较例 B 的样品中仅一部分分散的 MWCNT 有助于所观察到的导电性。在实例 6 的样品中也观察到 MWCNT 束, 其中 MWCNT 在导电油墨中的浓度被计算为 0.5 重量%。

[0113] 如表 1 中所概述, 比较例 C 的样品具有每平方 4000 ± 225 欧姆的薄层电阻, 其非常接近于比较例 A 的纯 PEDOT:PSS 涂层的薄层电阻 (每平方 4100 ± 300 欧姆), 这表明 GO 片材在不存在 MWCNT 的情况下无法提供超出单独 PEDOT:PSS 的显著的额外的导电性。

[0114] 上述测试和测试结果仅旨在举例说明而非预测, 且测试工序的变型可预计得到不同的结果。实例部分中的所有定量值均应理解为根据所用工序中涉及的通常所知公差近似值。给出上述详细说明及实例仅为清楚地理解本发明。这些说明和实例不应被理解成对本发明进行不必要的限制。

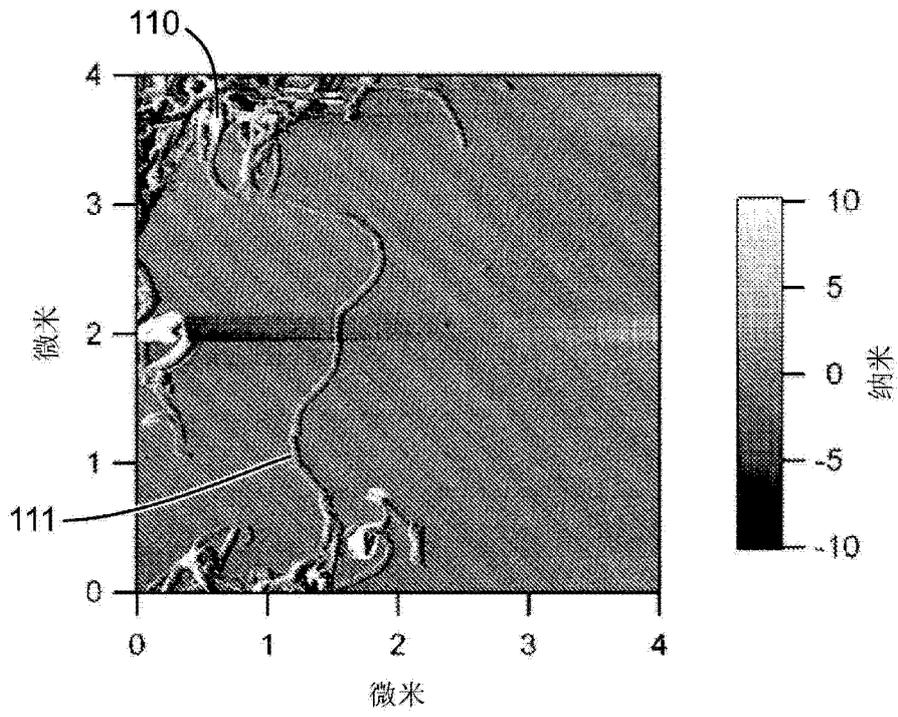


图 1A

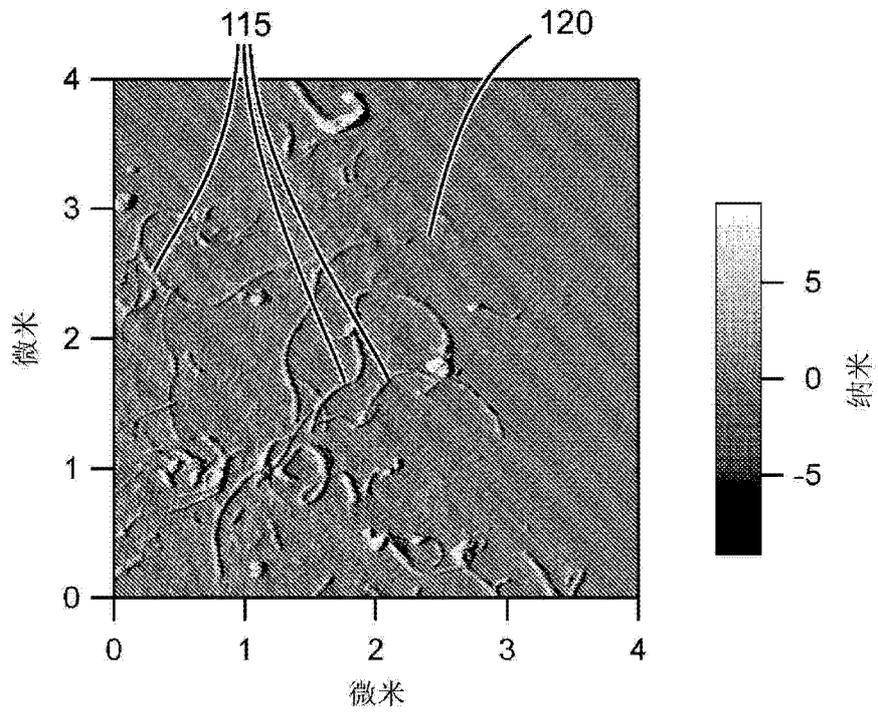


图 1B

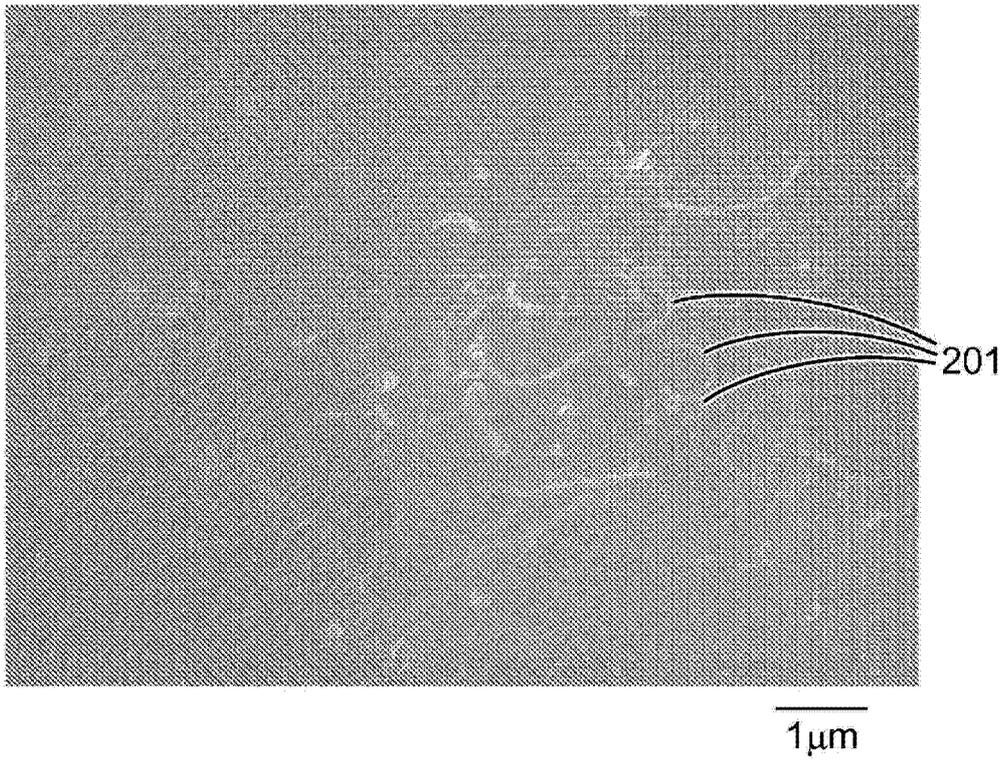


图 2