(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106830691 A
(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710085320.5

(22)申请日 2017.02.17

(71)申请人 华东理工大学
地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72)发明人 熊胜虎 柳翠 叶晓军 袁晓 李红波 杨云霞 李永生

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225
代理人 陈亮

(51)Int.Cl.
C03C 12/00(2006.01)

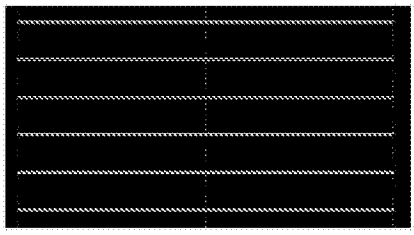
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉及其制备方法，将厚度在10层以内的多层石墨烯粉体，与水淬后的玻璃熔体混合，添加到含有包覆剂的溶剂中，球磨得粉体备用。掺杂玻璃粉粒径为0-15微米，可根据需求调整球磨工艺控制玻璃粉最终粒径范围。玻璃的软化点温度为300-600摄氏度。与现有技术相比，本发明可以应用于电子浆料领域的导电浆料中。



CN 106830691 A

1.一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，其特征在于，该玻璃粉采用以下组分及重量份含量的原料制备得到：

石墨烯　　0.001-10、

玻璃粗粒　　90-99.998、

包覆剂　　0.001-0.5。

2.根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，其特征在于，所述的石墨烯的添加量优选3-5，采用碳原子层在10层以下的石墨烯。

3.根据权利要求2所述的一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，其特征在于，所述的石墨烯优选1～5层石墨烯，更优选单层石墨烯。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，其特征在于，所述的石墨烯平均厚度不超过5纳米，直径不超过5微米；含碳量不小于95％，氧含量不超过2％；粉体比表面积不低于500m^2/g，电导率不低于1000s/m。

5.根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，其特征在于，所述的玻璃粗粉为玻璃水淬烘干粉碎的产物，过24目筛网，粒径控制在0.85mm以下。

6.根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，其特征在于，所述的玻璃粗粉的软化温度不超过600℃。

7.根据权利要求1所述的一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，其特征在于，所述的包覆剂包括丙烯酸树脂、丙烯酸盐、聚酰胺蜡或油酸酰胺。

8.如权利要求1所述的石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉的制备方法，其特征在于，该方法采用以下步骤：

(1)玻璃熔炼、水淬进行粉碎后烘干过筛得到玻璃粗粒；

(2)将包覆剂溶解在助磨溶剂中，控制包覆剂的浓度不超过1wt％；

(3)按照配方要求向步骤(2)得到的溶液中加入石墨烯；

(4)对步骤(3)得到的石墨烯溶液进行超声分散处理；

(5)在球磨罐中依次加入分散好的石墨烯溶液、球磨珠、玻璃粗粒，磨珠的加入重量是玻璃粗粒的2-3倍；

(6)将配好料的球磨罐放入行星式球磨机球磨，转速600-700rpm，球磨30min-60min，至合格粒径分布为止；

(7)控制温度为100-130℃，将球磨好的混合液烘干；

(8)将烘干结块的粉体用研钵碾碎，过400目筛网，即得石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉。

9.根据权利要求8所述的石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉的制备方法，其特征在于，所述的助磨溶剂为水或乙醇。

10.根据权利要求8所述的石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉的制备方法，其特征在于，所述的石墨烯还可以在玻璃粉碎之前加入，或是在初步粉碎的玻璃相中加入。

一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电填料，尤其是涉及一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳在地壳中的质量分数为0.027％，在自然界中分布广泛。在元素周期表中位于第6位，其最外层有四个电子，可以相互作用或与其他元素反应形成无机或有机化合物。碳有三种同素异形体：金刚石、石墨和C60，其无定型态称为炭黑。石墨烯是一种从石墨材料中剥离出的单层碳原子面材料，是碳的二维结构，在其二维结构内具有极其优异的物理性质。导热系数高达5300W/m·K，常温下电子迁移率超过15000$cm^2/V·s$，电阻率只约$10^{-6}\Omega·cm$，比铜或银更低，为目前世上电阻率最小的天然材料。其大规模应用的难度在于生产大面积或单层数的石墨烯，有待于技术的进步。目前的高水平石墨烯典型特征厚度为1-5层，横向尺寸为0.5-5微米，电导率为1000s/m以上。质量合格的石墨烯可以在空气中短时间承受500度的高温，550度开始分解。

[0003] 导电碳黑作为导电填料在电子材料领域有较长的应用历史，在石墨烯出现后，代替导电炭黑成为高性能电子材料的首选。专利CN105790038A公布了一种石墨烯导电浆料的制备和使用方法，在配制槽中加入石墨烯5-55份、连接剂5-40份、分散剂1-20份，余量为有机溶剂，搅拌均匀后喷涂，具有高导电和抗氧化腐蚀的效果。专利CN105472881A公布了一种3D打印石墨烯电路板的制备方法，将石墨烯配制成导电浆料，经3D打印机打印形成导电电路，可以单次或多次重复打印形成不同厚度的导电回路，可以低成本地实现电路板的柔性制造。

[0004] 电子浆料是制作电子元器件的基础材料，一般由功能相、粘结相和有机载体三部分组成。功能相实现物理性能，如导电的有Au、Ag、Cu、Al等金属粉体；有机载体是将聚合物溶解在有机溶剂中的溶液，便于使用，如印刷、喷涂等；粘结相一般包括玻璃粉、氧化物或二者混合物，主要作用是粘结功能相和基板。

[0005] 对于所有烧结型电子浆料，都需要加入低熔玻璃粉或氧化物及其混合物，玻璃粉的品质直接影响电子产品或功能模块的性能。一般玻璃相是采用球磨工艺，制备成具有一定粒度分布特征的粉体备用。在烧结工艺过程中，玻璃粉会受热软化致熔化，不同程度的侵蚀基板，并同时推动功能相金属粉体的致密化。对一些特殊的浆料，其玻璃粉在烧结过程中具有传质作用，协助功能相融合生长。降温时，熔融的玻璃会冷却成固体，在功能相和基板之间存在一层厚度不均的玻璃薄层，起到连接基板和功能相的作用，在功能相的颗粒与颗粒之间也存在厚薄不均的玻璃相。

[0006] 电子浆料玻璃相的主要成份一般是金属的盐类或氧化物，主要分以下几类：铅系、硼系、铋系、锌系、碲系、钒系。这些金属的盐或氧化物，电子都被固定在特定能级上，常温下不具备导电能力。采用纳米颗粒掺杂，达到渗流阈值后，遂穿导电是提高玻璃相导电能力一个主要方法。以光伏电池领域的正面银浆为例，其玻璃粉的作用，就是溶解银并促成烧结，

在冷却过程中过量的银在界面或玻璃中析出，起到导出载流子的作用。专利TW201124493公布了一种导电浆料组成物，其特点是在浆料中添加金属氧化物或者导电的金属颗粒到浆料中，以提高附着力和降低电子从半导体导出所受的阻碍。专利CN105845198A公开了一种掺杂改性石墨烯的太阳能电池正面银浆及其制备方法，其在正面银浆中掺入石墨烯，石墨烯经超声分散20-60分钟改性、过滤烘干后，添加到浆料中使用。该类在浆料中添加纳米颗粒的办法，其缺点之一是因为玻璃相对纳米颗粒的溶解或腐蚀作用，往往达不到目的；其缺点二是纳米材料大多存在于功能相中，而不是均匀分散于玻璃相中，往往会对功能相的烧结造成阻碍而达不到目的。

发明内容

[0007] 本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种充分利用石墨烯的导电、导热和高强度特性，提高电子浆料的性能。本发明提供了一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉的制备方法，采用该方法制备的玻璃粉，可以应用于电子浆料领域的导电浆料中。

[0008] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：

[0009] 一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，采用以下组分及重量份含量的原料制备得到：

[0010] 石墨烯 0.001-10、

[0011] 玻璃粗粒 90-99.998、

[0012] 包覆剂 0.001-0.5。

[0013] 所述的石墨烯的添加量优选3-5，采用碳原子层在10层以下的石墨烯，优选1～5层石墨烯，更优选单层石墨烯。

[0014] 使用的石墨烯平均厚度不超过5纳米，直径不超过5微米，含碳量不小于95％，氧含量不超过2％。所优选石墨烯粉体比表面积不低于500m^2/g，电导率不低于1000s/m。石墨烯层数如果超过10层，其比表面积会显著下降到500m^2/g以下，同等重量的石墨烯在玻璃粉中占有的体积就会下降，其渗流阈值会增加，或者其导电性同1-10层石墨烯掺杂型玻璃粉相比会低。选用1-10层石墨烯掺杂，其渗流阈值在3-5％之间(质量百分比)，选用10层以上石墨烯渗流阈值会增加。选用普通炭黑或超细片状石墨，由于添加量过多的原因基本无效果甚至起反作用。

[0015] 所述玻璃粗粒，取自玻璃水淬烘干后的产物。一般电子浆料用玻璃粉，采用高温熔炼方法，将混合好的金属氧化物或盐，盛放在坩埚中，送入高温炉，1000摄氏度以上保温1至数小时，然后用耐火钳迅速取出倒入去离子水中骤冷，烘干粉碎后备用。本发明中，优选强调在玻璃粉碎之前加入石墨烯，不排除在已经粉碎或初步粉碎的玻璃相中加入石墨烯。玻璃相的组成份不做特别限制，不与石墨烯发生强烈氧化还原反应，即可适用于本方法。在烧结过程中，如果未做气氛保护，本方法制备的玻璃粉仅适用于快速烧结，且玻璃的软化点不超过600摄氏度。石墨烯在空气氛围中，耐热温度为500度，550度即开始分解，如果玻璃软化点超过600摄氏度，在烧结过程中石墨烯会部分或完全分解，达不到目的，优选在600摄氏度之前处于熔融态的玻璃。如果再还原或惰性氛围中使用本方法制备的玻璃粉，则不受软化点600摄氏度的限制，亦在本发明的保护范围之内。

[0016] 所述的包覆剂其主要作用是将石墨烯吸附于玻璃粉体表面，或者形成石墨烯和玻璃粉相互包覆的状态，其添加量使石墨烯与玻璃相粘附，并不在后续工艺中完全分散即可，作为优选的技术方案，可以采用丙烯酸树脂、丙烯酸盐、聚酰胺蜡或油酸酰胺。

[0017] 本石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉的制备方法，采用以下步骤：

[0018] (1)玻璃熔炼、水淬进行粉碎后烘干过24目筛网，控制玻璃粗粒的粒径在0.85mm以下，如果粒料过大，在后续研磨工艺中很难磨细，造成浪费和工艺偏差；

[0019] (2)将包覆剂溶解在助磨溶剂中，控制包覆剂的浓度不超过1wt％，包覆剂过少，起不到将石墨烯粘附于玻璃粉体表面的效果；过多，后续烘干工艺中不易形成玻璃粉粒；

[0020] (3)按照配方要求向步骤(2)得到的溶液中加入石墨烯；

[0021] (4)对步骤(3)得到的石墨烯溶液进行超声分散处理，具体来说，放入超声棒，超声分散5分钟；棒式超声能量直接作用于液体和粉体，利于石墨烯的分散；

[0022] (5)在球磨罐中依次加入分散好的石墨烯溶液、球磨珠、玻璃粗粒，磨珠的加入重量是玻璃粗粒的2-3倍，磨珠过多或过少，均会影响球磨效率；

[0023] (6)将配好料的球磨罐放入行星式球磨机球磨，转速600-700rpm，球磨30min-60min，至合格粒径分布为止；

[0024] (7)控制温度为100-130℃，将球磨好的混合液烘干；

[0025] (8)将烘干结块的粉体用研钵碾碎，过400目筛网，即得石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，200g以内量可以用研磨，200克以上可选用打粉机分散。

[0026] 助磨溶剂为水或乙醇，步骤(7)中的温度视助磨溶剂沸点而定。如果助磨溶剂为乙醇，采用100℃烘干；如果助磨溶剂为水，采用130℃烘干。

[0027] 所述的石墨烯还可以在玻璃粉碎之前加入，或是在初步粉碎的玻璃相中加入。

[0028] 与现有技术相比，本发明石墨烯在在玻璃粉碎之前加入，石墨烯通过包覆剂粘附于玻璃粉表面。在后续电子浆料制备工艺中，石墨烯大部分会存在于玻璃粉表面而不是游离于浆料中。经高温烧结时，石墨烯首先会随玻璃粉熔化运动，冷却后固化在玻璃相中，起到显著降低接触电阻和线阻的效果，而添加剂的用量远小于普通工艺方式。

附图说明

[0029] 图1为TLM图案示意图；

[0030] 图2为浆料与基板间比接触电阻图；

[0031] 图3为浆料本身线电阻图。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明，但不以任何形式限制本发明。应当指出的是，对本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0033] 对比例及实施例1-3

[0034] 按下列配比称取氧化物：

[0035] Bi_2O_3: 67g

B_2O_3: 15g

ZnO: 10g

V_2O_5: 8g

[0036] 混合均匀后倒入铂金坩埚，在电阻炉内1200摄氏度保温1小时，然后取出倒入去离子水中骤冷，取出玻璃粗粒烘干待用。

[0037] 称取德国AMS-2702醇溶型树脂4克，配制成2％的乙醇溶液做球磨溶剂200g待用；

[0038] 按表一配比在四个球磨罐中加入石墨烯，锆珠，玻璃粗粒，球磨溶剂。

[0039] 表一.球磨料的比例

[0040]

	锆珠	石墨烯	玻璃粗粒	球磨溶剂
对比例	90	0	20	30
实施例1	90	0.6	20	30
实施例2	90	1.2	20	30
实施例3	90	2	20	30

[0041] 将球磨罐置入行星磨中，球磨1小时，600rmp/min，得到石墨烯掺杂玻璃粉体，平均粒径2-4微米，90摄氏度烘干后备用。

[0042] 按表二配制银浆四个，编号与石墨烯添加量对应。

[0043] 表二.浆料主体成份表

[0044]

	玻璃粉	银粉	载体
对比例	3	87	10
实施例1	3.09	87	10
实施例2	3.18	87	10
实施例3	3.3	87	10

[0045] 将浆料在高速离心搅拌机上混合均匀后，经三辊研磨机研磨均匀，待用。

[0046] 将上述四种浆料，分别按图1的图案案印刷于基片上，烘干、烧结。

[0047] 利用TLM法测接触电阻，单条线段测试线电阻，浆料与基板间比接触电阻以及浆料本身线电阻如图2、3所示，其中，浆料与基板间的接触电阻以实施例1制备得到产品最低，降低约10％。浆料本身线电阻也以实施例1制备得到产品最低，降低约5％。当石墨烯添加量超过10％后线电阻出现增大现象。

[0048] 实施例4

[0049] 一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，采用以下组分及重量份含量的原料制备得到：石墨烯0.001、玻璃粗粒99.998、包覆剂0.001。采用石墨烯为单层石墨烯，厚度不超过5纳米，直径不超过5微米；含碳量不小于95％，氧含量不超过2％；粉体比表面积不低于500m^2/g，电导率不低于1000s/m。玻璃粗粉为玻璃水淬烘干粉碎的产物，过24目筛网，粒径控制在0.85mm以下。玻璃粗粉的软化温度不超过600℃。包覆剂为丙烯酸树脂。

[0050] 石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉的制备方法，采用以下步骤：

[0051] (1)玻璃熔炼、水淬进行粉碎后烘干过筛得到玻璃粗粒；

[0052] (2)将包覆剂溶解在水中，控制包覆剂的浓度不超过1wt％；

[0053] (3)按照配方要求向步骤(2)得到的溶液中加入石墨烯；

[0054] (4)放入超声棒，对步骤(3)得到的石墨烯溶液进行超声分散处理5分钟；

[0055] (5)在球磨罐中依次加入分散好的石墨烯溶液、球磨珠、玻璃粗粒，磨珠的加入重量是玻璃粗粒的2倍；

[0056] (6)将配好料的球磨罐放入行星式球磨机球磨，转速600rpm，球磨60min，至合格粒径分布为止；

[0057] (7)控制温度为130℃，将球磨好的混合液烘干；

[0058] (8)将烘干结块的粉体用研钵碾碎，过400目筛网，即得石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉。

[0059] 实施例5

[0060] 一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，采用以下组分及重量份含量的原料制备得到：石墨烯3、玻璃粗粒96.8、包覆剂0.2。采用的石墨烯的碳原子层为5层，石墨烯平均厚度不超过5纳米，直径不超过5微米；含碳量不小于95％，氧含量不超过2％；粉体比表面积不低于500m^2/g，电导率不低于1000s/m。玻璃粗粉为玻璃水淬烘干粉碎的产物，过24目筛网，粒径控制在0.85mm以下。玻璃粗粉的软化温度不超过600℃。包覆剂为丙烯酸盐。

[0061] 石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉的制备方法，采用以下步骤：

[0062] (1)玻璃熔炼、水淬进行粉碎后烘干过筛得到玻璃粗粒，在玻璃粉碎之前就按照配方要求向其中加入石墨烯；

[0063] (2)将包覆剂溶解在乙醇中，控制包覆剂的浓度不超过1wt％；

[0064] (3)放入超声棒，对步骤(2)得到的溶液进行超声分散处理5分钟；

[0065] (5)在球磨罐中依次加入分散好的溶液、球磨珠、玻璃粗粒，磨珠的加入重量是玻璃粗粒的2倍；

[0066] (6)将配好料的球磨罐放入行星式球磨机球磨，转速660rpm，球磨40min，至合格粒径分布为止；

[0067] (7)控制温度为100℃，将球磨好的混合液烘干；

[0068] (8)将烘干结块的粉体用研钵碾碎，过400目筛网，即得石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉。

[0069] 实施例6

[0070] 一种石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉，采用以下组分及重量份含量的原料制备得到：石墨烯10、玻璃粗粒90、包覆剂0.5。采用的石墨烯的碳原子层为5层，石墨烯平均厚度不超过5纳米，直径不超过5微米；含碳量不小于95％，氧含量不超过2％；粉体比表面积不低于500m^2/g，电导率不低于1000s/m。玻璃粗粉为玻璃水淬烘干粉碎的产物，过24目筛网，粒径控制在0.85mm以下。玻璃粗粉的软化温度不超过600℃。包覆剂为丙烯酸盐。

[0071] 石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉的制备方法，采用以下步骤：

[0072] (1)玻璃熔炼、水淬进行粉碎后烘干过筛得到玻璃粗粒，在初步粉碎的玻璃相中就按照配方要求向其中加入石墨烯；

[0073] (2)将包覆剂溶解在乙醇中，控制包覆剂的浓度不超过1wt％；

[0074] (3)放入超声棒，对步骤(2)得到的溶液进行超声分散处理5分钟；

[0075] (5)在球磨罐中依次加入分散好的溶液、球磨珠、玻璃粗粒，磨珠的加入重量是玻璃粗粒的2倍；

[0076] (6)将配好料的球磨罐放入行星式球磨机球磨，转速700rpm，球磨30min，至合格粒径分布为止；

[0077] (7)控制温度为100℃，将球磨好的混合液烘干；

[0078] (8)将烘干结块的粉体用研钵碾碎，过400目筛网，即得石墨烯掺杂型电子浆料用玻璃粉。

[0079] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是，本发明并不局限于上述特定实施方式，本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改，这并不影响本发明的实质内容。

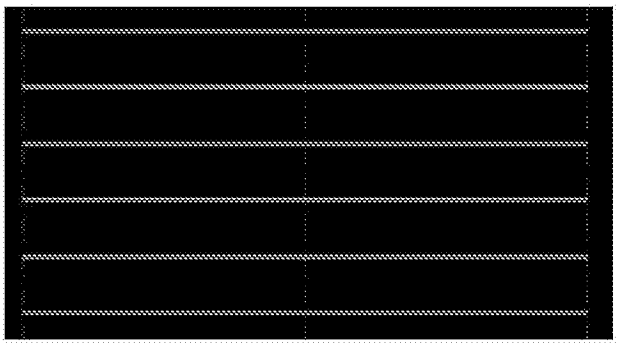


图1

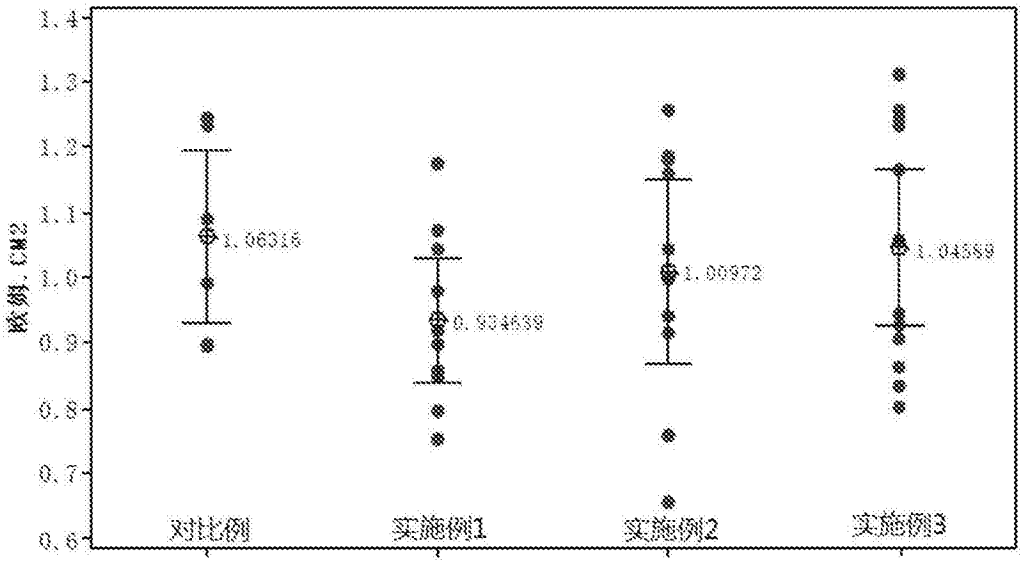

1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
1.06315
0.934639
1.00972
1.04559
对比例
实施例1
实施例2
实施例3

图2

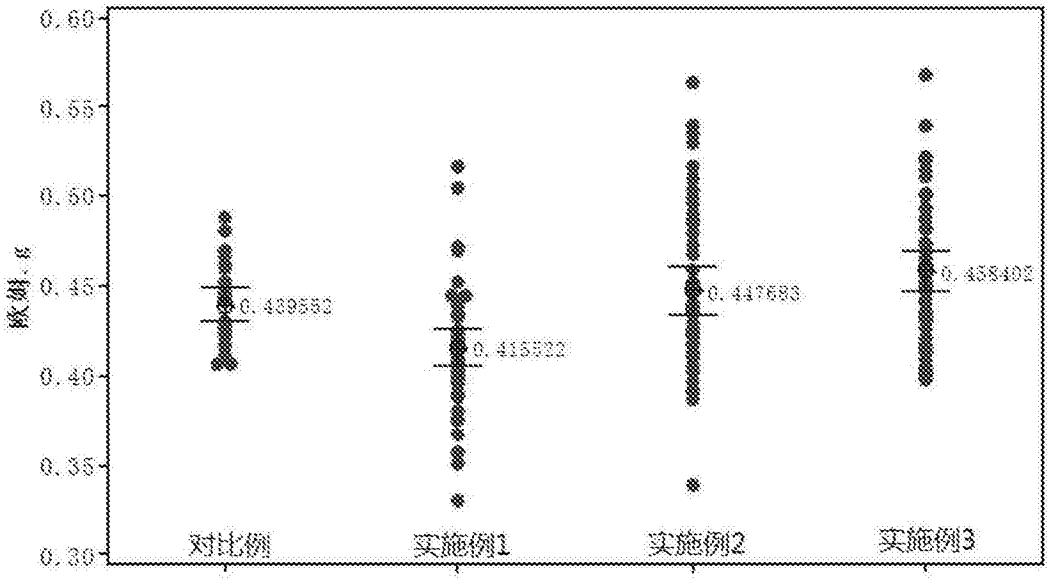

0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.439582
0.415922
0.447683
0.458402
对比例
实施例1
实施例2
实施例3

图3