



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117897455 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 16

(21) 申请号 202280059364.X

蒂姆·威尔德斯宾

(22) 申请日 2022.09.02

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 11250

(30) 优先权数据

专利代理师 王东贤

21194844.3 2021.09.03 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2024.02.29

C09D 11/52 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09D 11/037 (2006.01)

PCT/EP2022/074424 2022.09.02

C09D 11/324 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

H01B 1/24 (2006.01)

W02023/031383 EN 2023.03.09

G01B 32/00 (2006.01)

(71) 申请人 先进材料发展有限公司

地址 英国萨里郡吉尔福德市奥卡姆路40号
萨里技术中心

(72) 发明人 艾伦·道尔顿 詹姆斯·约翰斯顿
马修·拉奇 肖恩·奥格尔维

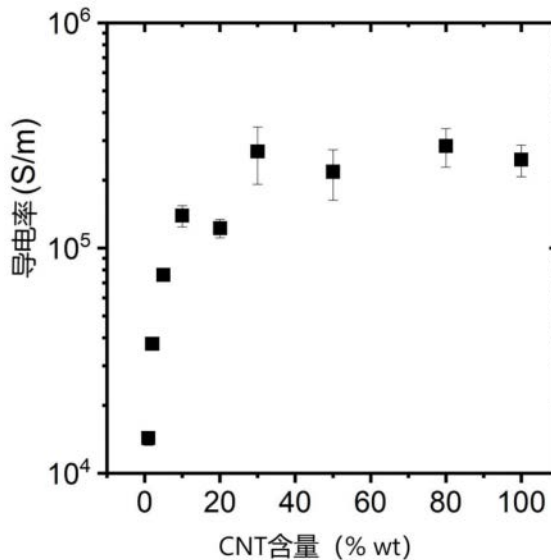
权利要求书2页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

碳基导电油墨

(57) 摘要

本发明提供了以实质上阿波罗尼乌斯的方式堆积的含有石墨烯纳米片的导电膜。为了提高其导电率,所述膜还可以包含碳纳米管。本发明还提供了可用于印刷本文所述导电膜的液体组合物。



1. 一种导电膜,其包含以实质上阿波罗尼乌斯的方式堆积的石墨烯纳米片。
2. 根据权利要求1所述的膜,其中,所述石墨烯纳米片的堆积效率大于10%。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的膜,其中,所述石墨烯纳米片包括具有第一尺寸的第一批纳米片和具有第二尺寸的一批纳米片,所述第二尺寸是第一尺寸的多至25%。
4. 根据权利要求3所述的膜,其中,所述第一批纳米片的长度/宽度为1 μm 或更大。
5. 根据权利要求3或权利要求4所述的膜,其中,所述第一批石墨烯纳米片占所述膜中纳米片总量的40%或以上(w/w)。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的膜,其中,所述膜的密度大于250kg/m³。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的膜,其进一步包含碳纳米管。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的膜,其中,所述石墨纳米片通常以92% (w/w) 的量存在于所述膜中。
9. 一种液体组合物,其包含:
 - (i) 第一批石墨烯纳米片;
 - (ii) 第二批石墨烯纳米片,所述第二批石墨烯纳米片的平均尺寸为所述第一批石墨烯纳米片的平均尺寸的多至25%;
 - (iii) 增稠剂;和
 - (iv) 溶剂。
10. 根据权利要求9所述的液体组合物,其进一步包含碳纳米管。
11. 根据权利要求1-8中任一项所述的膜或根据权利要求9或权利要求10所述的液体组合物,其中,所述石墨纳米片具有30或更少的层数。
12. 根据权利要求9-11中任一项所述的液体组合物,其中,所述第一批纳米片的长度/宽度为1 μm 或更大。
13. 根据权利要求9-12中任一项所述的液体组合物,其中,所述第一批石墨烯纳米片占所述膜中纳米片总量的40%或更多(w/w)。
14. 根据权利要求7所述的膜或根据权利要求10所述的液体组合物,其中,所述碳纳米管是单壁碳纳米管,任选地,具有1nm至5nm的平均直径和/或大于3 μm 的长度。
15. 根据权利要求9-14中任一项所述的液体组合物,其中,所述石墨纳米片通常以从5% (w/w) 的量存在于所述液体组合物中,任选地,所述石墨纳米片以多至15% (w/w) 的量存在于所述液体组合物中。
16. 根据权利要求10-15中任一项所述的液体组合物,其包含碳纳米管,其中所述碳纳米管可以以多至0.5% (w/w) 的量存在于所述液体组合物中。
17. 根据权利要求10-15中任一项所述的液体组合物,其包含碳纳米管,其中所述碳纳米管可以以多至0.2% (w/w) 的量存在于所述液体组合物中。
18. 根据权利要求1-17中任一项所述的膜或液体组合物,其包含碳纳米管,其中所述纳米管相对于所述石墨纳米片的量的重量比小于1:30。
19. 根据权利要求1-17中任一项所述的膜或液体组合物,其包含碳纳米管,其中所述纳米管相对于所述石墨纳米片的量的重量比小于1:40。
20. 根据权利要求1至17中任一项所述的膜或液体组合物,其包括碳纳米管,其中所述纳米管相对于所述石墨纳米片的量的重量比为1:50至1:70(碳纳米管:石墨纳米片)。

21. 一种液体组合物,其包含:

- (a) 5%至15% (w/w) 重量范围的石墨纳米片;
- (b) 0.05%至0.5% (w/w) 重量范围的碳纳米管;
- (c) 0.1%至1.0% (w/w) 重量范围的羧甲基纤维素;
- (d) 0.01%至0.5%重量范围的胆酸钠;和
- (e) 水。

22. 一种织物或热塑性基材,其上印刷有根据权利要求9-21中任一项所述的液体组合物。

23. 一种将根据权利要求9至21中任一项所述的液体组合物印刷到织物或热塑性基材上的方法。

24. 一种RFID标签,其包括由根据权利要求1至21中任一项所述的膜或液体组合物形成的RFID天线。

25. 根据权利要求24所述的RFID标签,其中所述标签包括平面部分和环路或用于形成环路的机构,在所述平面部分上印刷所述RFID天线,所述环路或用于形成环路的机构允许所述标签附着于所关注的物体。

碳基导电油墨

技术领域

[0001] 本发明涉及含有碳纳米材料的导电油墨、制造此类油墨的方法、其应用以及将导电油墨印刷在其上的基材。

背景技术

[0002] 二维(2D)材料是由几层甚至只是一层(单层)原子或分子组成的晶体材料。已知的2D材料范围很广,包括石墨烯、六方氮化硼(h-BN)和过渡金属双硫属元素化合物(dichalcogenide, TMD)。TMD具有式 MX_2 ,其中M为过渡金属,X为硫属元素原子(S、Se或Te)。此类TMD的示例包括二硫化钼(MoS_2)、二硒化铌(NbSe_2)和二硫化钨(WS_2)。

[0003] 已知2D材料具有许多引人关注且潜在有用的性能,这些性能与相应的大块3D材料的性能不同。例如,石墨烯具有高导电率,在电极结构和导电复合材料中都有应用。

[0004] 许多材料引人关注的功能的性能通常只有在材料处于其单层或少层(即2D)形式时才被观察到。然而,为了使大块三维(3D)材料剥落以形成相应的2D材料,必须克服强大的层间色散力。

[0005] 碳纳米管是由成卷的石墨烯片构建成的纳米尺寸的管。所述管的直径通常在1至50纳米的范围内,但其长度可以在微米范围内。碳纳米管可以是单壁的(即,由单个成卷的石墨烯片形成)或多壁的(即,由多个同心的成卷的石墨烯片形成)。碳纳米管由于其物理性能(即其高拉伸应力和高导电率)而引起了人们的极大关注。

[0006] 含有碳纳米材料(例如碳纳米管、碳纳米石墨、石墨烯及其混合物)的液体分散体被认为是可用于沉积导电膜的油墨。此类膜的优点是对于某些商业应用,它们是“无金属”的,但仍然是导电的。然而,到目前为止,此类油墨的使用限于低导电率的印刷膜。例如,虽然铜的导电率在 $6 \times 10^7 \text{S/m}$ 的范围内,已报道的由碳纳米材料生产的膜的导电率通常远低于 100S/m (参见US 10,244,628)。此外,确实存在的印刷的含碳油墨只可印刷在有限范围的基材上,如铝和塑料(特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯,PET)。这些基材是不可回收的。

[0007] 碳基纳米材料在水中的分散体而形成的可印刷油墨由于这些材料的非极性性质而遭受絮凝问题。由于纳米碳材料的沉降和需要过量有机溶剂,这减少了工业应用。

[0008] Khan等人在“The preparation of hybrid films of carbon nanotubes and nano-graphite/graphene with excellent mechanical and electrical properties”, Carbon 48(2010), pp.2825-2830中描述了含有碳纳米管和纳米石墨二者的杂化膜,该杂化膜比单独含有每个成分的膜具有更高的导电率。然而,Khan等人只描述了纳米石墨和碳纳米管在N-甲基吡咯烷酮溶剂中的分散体。所述溶剂通过真空过滤除去,形成碳纳米材料膜。所述膜的导电率仅多至 $2 \times 10^4 \text{S/m}$,这种液体制剂不适合用于印刷。

[0009] Pan等人在“Sustainable production of highly conductive multilayer graphene ink for wireless connectivity and IoT applications”, Nature Comm. (2018), 9:5197中描述了含有石墨烯、二氢左旋葡萄糖酮和NMP的油墨。由这些油墨印刷的膜表现出的导电率仅为 $7.13 \times 10^4 \text{S/m}$ 。

[0010] Ferrari等人(WO2017/060497A1)描述了液相剥落的GNP/羧甲基纤维素膜的生产,其表现出的导电率为 $7.14 \times 10^4 \text{S/m}$ 。这些膜被印刷到PET基材上,并用于制作在2W入射辐射下读取范围为1.4m的UHF RFID标签。

[0011] 我们早期的专利申请(PCT专利申请号PCT/EP2021/055458)特别描述了含有石墨烯纳米片和碳纳米管的油墨,其可以被印刷以形成具有良好导电率的膜。使用比例为约2:1的纳米片与纳米管,可以实现多至500kS/m的导电率。

[0012] 混合材料物体的生态回收是一个持久的挑战,尤其在电子行业内。实施对环境危害较小的电子系统激励了用于生产这些设备的材料组合的新的创新。批量生产的UHF RFID标签由混合材料(塑料、金属、硅和纸)组成。转向具有增加的生态资质和可接受性能的材料可引起许多利益相关者的关注。在一些情况下,由于对商品的筛选有严格的要求,为了保护消费者的利益,金属不是优选的。

[0013] 高固体含量的油墨是通过干燥过程减少印刷的环境负担的必要条件。使用协同粘合剂使纳米碳分散体稳定增加了丝网印刷膜的潜在厚度。这用于减少各种印刷电子应用所必需的电阻损耗。对于高效的碳基RF天线的应用应小于印刷膜厚度,考虑到工艺和油墨固体含量,通常限制在小于 $100 \mu\text{m}$ (Jordan,Edward Conrad(1968),Electromagnetic Waves and Radiating Systems,Prentice Hall,ISBN 978-0-13-249995-8)。

[0014] 仍然需要碳基导电油墨替代物的替代构造,优选地,其具有提高的导电率和/或可以印刷到可回收基材上。

发明内容

[0015] 本申请的发明人发现,通过应用阿波罗尼乌斯堆积原理,可以提高含有石墨烯纳米片的膜的导电率。

[0016] 因此,在第一个方面,本发明提供了一种导电膜,其包含以实质上阿波罗尼乌斯的方式堆积的石墨烯纳米片。

[0017] 所述导电膜还可以包含碳纳米管作为填料,其桥接所述膜中的石墨烯纳米片之间的间隙,以进一步增加膜的导电率。然而,由于所述膜中的纳米片的阿波罗尼乌斯堆积和作为结果的导电率的提高,所以可以使用更少量的碳纳米管获得高的导电率(相比于我们之前的国际PCT专利申请PCT/EP2021/055458(公布号为WO 2021/175989)中描述的那些)。

[0018] 渗透理论描述了网络中物体(例如,石墨烯纳米片和碳纳米管)的连通性以及它们的连通性对宏观材料性能的影响,例如导电率。传统的电渗透理论指出,对于介电组分和金属组分的混合物,当金属组分的分数达到渗透阈值时,混合物的导电率和介电常数将表现出临界行为。

[0019] 本申请的发明人已经发现,石墨烯纳米片和碳纳米管混合物的渗透阈值(相对于碳纳米管的量)可以通过减少石墨烯纳米片基质中的空隙率而降低。这可以通过应用阿波罗尼乌斯堆积原理实现。

[0020] 图1示出了通过测量膜的薄层电阻和厚度获得的导电率渗透数据集,所述膜由涂层制备,其中碳纳米管(CNT)含量相对于碳纳米管和石墨烯纳米片含量之和如所给出的。最佳CNT含量是基于数据的转换计算的,该数据使用油墨的导电率和固体含量估算印刷的薄层电阻。标准化的单程(single-pass)薄层电阻S通过如下计算:

$$[0021] \quad S = \frac{\sigma_0 \phi}{\sigma \phi_0}$$

[0022] 其中 σ_0 和 ϕ_0 为参考导电率和CNT质量分数, σ 和 ϕ 为渗透曲线上选定点的导电率和CNT质量分数。CNT-纳米片混合膜的最佳CNT含量定义为S的局部最小值的x值,该值与CNT的渗透阈值相关联。

[0023] 图2绘制了在使用不同相对堆积密度 ρ 的石墨烯纳米片填料的实验中获得的两组S计算值集的图。通过对数据进行二次拟合得到S的局部最小值。可以看出,如垂直虚线所示,具有较高的相对堆积密度的GNP获得较低的最佳CNT含量。

[0024] 阿波罗尼乌斯方法显著降低了电渗透所需填料的体积百分比。阿波罗尼乌斯堆积原理源于2000多年前由佩尔格(Perga)的阿波罗尼乌斯进行的数学研究,他示出了依次较小的圆将填充较大圆的空隙。20世纪初,Furnas在试图描述美国矿中的谷物系统时,重新查看了阿波罗尼乌斯的圆形几何学。他意识到,当考虑硬球体时,可以遵循阿波罗尼乌斯所描述的类似构造,并且通过使用双峰颗粒系统,球形颗粒可以以阿波罗尼乌斯所描述的类似方式堆积,从而创造具有高密度和低空隙率的材料。

[0025] Furnas建立了一些相对简单的方程,描述了当小的颗粒足够小以填充较大微粒之间的空隙时,双峰分布的球形微粒可以如何堆积。这些方程可以用来使整个系统的密度最大化,因此最小化空隙率。通过将Furnas的理论应用于含有石墨烯纳米片和碳纳米管的组合物,可以迫使填料填充减少的空隙空间,从而在更小体积的纳米管处形成连接的网络,因此产生具有非常低渗透阈值的膜。

[0026] 以前含碳纳米管的复合材料的一个主要问题是,碳纳米管在基质内的随机分布决定了必须添加相对高的含量以达到电渗透。

[0027] 本发明是基于分离的网络的原理。在这些分离的系统中,基质的设计成为影响电性能的主要因素,而以前它在很大程度上是不相关的。为了创建分离的导电颗粒网络,必须仔细选择基质,以确保迫使填料颗粒以必要的方式重叠的合适的结构。

[0028] 利用两批(populations)或更多批混合的GNP,通过利用由工业液相石墨剥落过程产生的典型石墨纳米片分布,允许油墨保持高度导电以及在经济上优选用于大规模印刷和涂布应用。

[0029] 分离渗透理论已被证明依赖于在所用基质内形成的导电填料的中尺度的晶体状的结构。结合关于颗粒堆积和渗透阈值的理论,可以优化最终系统,以创建密集的、低渗透的系统。如果系统的空隙部分被视为可被导电填料占用的空间,那么空隙空间的“形状”将反过来定义填料颗粒包封在系统内时形成的网络的“形状”。因此,复合材料的电渗透阈值将直接与基质的空隙部分关联。

[0030] 本文所述的阿波罗尼乌斯堆积的膜可以由包含两批或更多批的具有不同尺寸的石墨烯纳米片的液体组合物产生。这些批石墨烯纳米片也可以出现在相同的材料来源中,通常称为双峰分布。例如,大量的石墨烯纳米片可以包含两批或多批的具有不同尺寸的纳米片。通过延伸这一概念,对于单一材料内的多个颗粒尺寸的多批纳米片,可以叠加以创建宽尺寸分布,其中小颗粒与大颗粒的拟合容易发生。在本发明中,2D纳米片可以从几纳米多至几微米范围的宽的颗粒分布存在。这允许最佳的颗粒堆积方案,其用于减少丝状碳纳米管的渗透阈值。相反,材料的窄尺寸分布导致相对非最佳堆积和较大的渗透阈值。

[0031] 最佳堆积方案的另外的好处是膜在印刷和干燥时的致密化。在工业上,这去掉了对于额外的压缩过程来提高膜的整体导电率的需要。

[0032] 因此,本发明还提供了一种膜,包括:

[0033] (i) 第一批石墨烯纳米片;和

[0034] (ii) 第二批石墨烯纳米片,所述第二批石墨烯纳米片的平均尺寸为所述第一批石墨烯纳米片的平均尺寸的多至25%;

[0035] 如本文所述,所述膜可进一步包含碳纳米管和/或增稠剂。

[0036] 所述膜可进一步包含第三批石墨烯纳米片,所述第三批石墨烯纳米片的平均尺寸为所述第二批石墨烯纳米片的平均尺寸的多至25%;

[0037] 例如,可以通过印刷此类液体组合物来生产高度导电的膜。

[0038] 因此,本发明还提供了一种液体组合物,其包含:

[0039] (i) 第一批石墨烯纳米片;

[0040] (ii) 第二批石墨烯纳米片,所述第二批石墨烯纳米片的平均尺寸为所述第一批石墨烯纳米片的平均尺寸的多至25%;

[0041] (iii) 增稠剂;和

[0042] (iv) 溶剂。

[0043] 所述液体组合物可进一步包含第三批石墨烯纳米片,所述第三批石墨烯纳米片的平均尺寸为所述第二批石墨烯纳米片的平均尺寸的多至25%。

[0044] 所述液体组合物可进一步含有如上所述与所述膜相关的碳纳米管。

[0045] 所述增稠剂可适当地结合碳纳米材料并粘附基材,例如基于纤维素的基材或其它合适的亲水性的基材。所述增稠剂可以是或包含纤维素衍生物。发明人还发现,含有碳纳米材料的油墨可以被制备、被印刷到可回收的基材上和粘附到可回收的基材,尤其是纸。

[0046] 所述增稠剂适当地分离和封装碳纳米管,为最大数量的纳米管和导电碳颗粒之间的多个个体导电通路提供分散的方式。

[0047] 液体组合物(一旦印刷)干燥形成可粘附到含有纤维素基材的导电膜。当溶剂为水性溶剂时,由于纤维素衍生物增稠剂与溶剂之间相互作用的性质,所述组合物也可以正确地称为水凝胶油墨。在此,除非上下文另有要求,否则关于本发明的液体组合物包括水凝胶油墨。

[0048] 上述液体组合物也可以在不存在溶剂的干粉或气凝胶组合物中提供。

[0049] 在本发明进一步的方面,提供了其上印刷导电油墨的基材(例如基于纤维素的基材),所述导电油墨为本文所述的液体组合物。

[0050] 本发明还提供一种将导电油墨印刷到基材上(例如,基于纤维素的基材)的方法,所述导电油墨为本文所述的液体组合物。

[0051] 以与我们先前的专利申请(国际专利申请号PCT/EP2021/055458,公布号W0 2021/175989)中描述的液体组合物类似的方式,设想本文所述的液体组合物可以印刷到可拉伸的基材上。还提供了本文进一步详细描述的可印刷到可拉伸的基材上的组合物。

[0052] 根据本发明,可以制备与PCT/EP2021/055458(W0 2021/175989)中描述的膜具有相当的导电率的膜,但使用较低比例的碳纳米管。

[0053] 油墨固体内容物的浓度和丝网印刷的使用也促进了厚膜的形成,这是实现良好导

电率(0.10hm/Sq/mil)所必要的,为膜提供合适的天线特性和UHF频带内辐射天线所需的必要的电磁“趋肤深度”特性。

[0054] 在基材上印刷导电结构,确保通过集成表面安装的电子组件来实现一系列应用。描述了潜在的商业应用的示例,例如RFID标签,微型加热器和传感器。

具体实施方式

[0055] 本文使用的术语“碳纳米材料”是指包含碳或由碳组成的纳米材料(即材料具有一个重要的关键尺寸,平均尺寸为1nm至100nm)。通常,碳纳米材料包含按重量计至少90%或更多的碳,优选按重量计至少95%或更多的碳,例如按重量计99%或更多的碳。该术语包括诸如石墨烯、石墨纳米片、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、晶体金刚石和类金刚石碳的材料(参见ISO标准ISO/TS 80004-3:2020)。纳米材料的尺寸可以由透射电子显微镜确定。本文所述的含碳纳米材料膜和液体组合物可以独立包含石墨烯纳米片,或包含石墨烯纳米片与单壁碳纳米管、多壁碳纳米管,或两者。尤其,本文所述的膜和液体组合物包含(i)石墨烯纳米片和(ii)单壁碳纳米管的混合物。

[0056] 已经发现在含有石墨烯纳米片和单壁碳纳米管二者的组合物中存在关于导电率的协同效应。不希望被理论束缚,认为碳纳米管在多个个体石墨烯纳米片之间提供了导电桥接,从而减少了多个个体纳米片的“贴片电阻”。贴片电阻是由相邻片之间有限的电子隧穿引起的,其远高于片(石墨烯纳米片中)或棒(碳纳米管中)的内部结构内的运动。此外,不希望被理论束缚,发明人认为石墨烯纳米片和碳纳米管之间的结电阻低于两个纳米片或两个纳米管之间的结电阻。因此,纳米片和纳米管的紧密混合导致由本文描述的包括石墨烯纳米片和碳纳米管(尤其是单壁碳纳米管)二者的液体组合物形成的膜的导电率的提高。

[0057] 为了使这种效果最大化,所述碳纳米管优选为个体化的。在所述组合物中按重量计的纳米管的通常大于75%(例如大于80%,优选大于85%)的碳纳米管是个体化的。个体化的纳米管可见于图3中。纳米管的个体化程度可以由UV-Vis光谱来确定,因为个体化的单壁碳纳米管在特定波长下表现出范霍夫奇点(Van Hove singularities)(峰)(Alafogianni等人,Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,Vol 495,(2006),pp.118-124)。这些UV-Vis吸收对于成束的碳纳米管是不可见的,因此这些突出的峰给出了剥落/个体化的量度。

[0058] 不同的不溶性几何形状和尺寸的颗粒的堆积可以导致依赖于这些颗粒的性质的不同范围的物理性能的增强。这种效应在纳米级以下也很普遍。通过仔细组合不同颗粒尺寸和几何形状,可以调整配制的系统的整体物理化学性能,以达到所需的特性。在商业应用中,大多数活性元素(active elements)的成本因素通常要求系统中填充相当份量(大于50%)的较低成本填充材料,这些材料不会影响性能至不可接受的水平,或者添加这些材料赋予另一性能,如热导率、机械强度和/或化学反应性。在本发明中,在较大的导电碳颗粒(其可在纳米尺度上表现为一维)的基质内的堆积空隙中,最导电元素的浓度确保得到成本有效的制剂。触变单壁碳纳米管水凝胶与导电碳颗粒的共混确保在整个印刷和干燥过程中保持高的导电率,从而产生优异的膜导电率。

[0059] 如上所述,膜可包括第一批较大的纳米片和第二批较小的纳米片。第一批较大的纳米片形成紧密堆积的基质,第二批较小的纳米片可以填充较大纳米片的基质内的间隙位

点(或空隙)。为了放置于由较大的纳米片堆积形成的间隙位点内,较小的第二批纳米片的平均尺寸为第一批纳米片的尺寸的多至25%。通常,第二批纳米片的尺寸为第一批纳米片的尺寸的20%或更少,通常为17%或更少,例如,15%或更少。

[0060] 膜可进一步包含第三批纳米片,其填充由第二批纳米片(与第一批纳米片)的堆积而形成的间隙位点。第三批纳米片的尺寸为第二批纳米片尺寸的多至25%,通常多至20%,优选多至为17%,例如多至15%。

[0061] 第一批石墨烯纳米片通常占所述膜中纳米片总量的40%或更多(w/w),例如50%或更多(w/w),例如60%或更多(w/w)。

[0062] 第二批石墨烯纳米片通常占所述膜中纳米片总量的50%或更少(w/w),例如35%或更少(w/w),例如25%或更少(w/w)。

[0063] 自始至终,关于纳米片的第一、第二或第三批的尺寸通常是指纳米片的最大横向尺寸(例如,如图4中所示的纳米片的长度和宽度中的较长者)。

[0064] 石墨烯纳米片的阿波罗尼乌斯堆积得到改善的纳米片的堆积效率。在本文所述的膜中,纳米片通常以大于5%的堆积效率进行堆积,优选大于10%,例如大于15%,并且任选地多至40%。可选地,堆积效率也可以通过测量纳米片的堆积基质内的空隙空间来确定。在本文所述的膜中,阿波罗尼乌斯堆积的纳米片通常具有95%或更少的空隙空间,优选90%或更少,例如85%或更少。一般地,空隙空间大于60%。通过计算所测膜的密度与理想堆积的单晶石墨密度的比例来确定堆积效率。空隙空间可以计算为未被材料占用的体积。

[0065] 由于更紧密的堆积,所得到的膜具有更高的密度。因此,本文所述膜的密度为 $200\text{kg}/\text{m}^3$ 或更高,优选 $250\text{kg}/\text{m}^3$ 或更高,更优选 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 或更高,例如 $350\text{kg}/\text{m}^3$ 或更高或 $375\text{kg}/\text{m}^3$ 或更高。密度是通过测量由所述膜所占的重量和体积来计算的。可以通过轮廓测定法测量膜的厚度来测量膜的体积。可选地,密度可以由浮力测量来计算。为了比较的目的,注意PCT/EP2021/055458(WO 2021/175989)中描述的膜的密度为约 $160\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0066] 本文使用的术语“石墨烯纳米片”(本文中也称为“石墨纳米片”)是指石墨纳米颗粒,其由小堆石墨烯组成。术语“少层”纳米片是指具有平均30层或更少的层(适当为20层或更少的层,通常为15层或更少,优选为10层或更少的层)的纳米片。层数可以通过UV-vis光谱确定(参见C.Backes等人,‘Spectroscopic metrics allow in-situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated graphene nanosheets’,Nanoscale, 2016,doi:10.1039/C5NR08047A)。

[0067] 石墨纳米片通常包含按重量计大于80%的碳,优选按重量计大于90%的碳,例如按重量计大于95%的碳。在本文所述的一些组合物中,导电碳颗粒由碳组成(即在很大程度上含有碳而不含其他元素)。

[0068] 所述石墨纳米片是导电的。因此,处于 sp^2 杂化状态的导电碳颗粒中的碳原子比例通常为50%或更大,例如75%或更大,优选90%或更大。

[0069] 石墨纳米片的平均厚度通常小于50nm,通常小于30nm,例如小于20nm。本文所用的术语“厚度”是指纳米片沿着纳米片内各层的堆叠轴的尺寸。术语“长度”和“宽度”分别是指纳米片在层状材料片平面中沿垂直轴的较长尺寸和较短尺寸(参见图4)。

[0070] 纳米片(例如,第一批纳米片)通常具有30nm或更大的平均(中位数)长度和/或宽度,优选为100nm或更大或500nm或更大。优选地,第一批中的纳米片具有 $1\mu\text{m}$ 或更大的平均

长度,例如 $2\mu\text{m}$ 或更大,例如 $3\mu\text{m}$ 或更大。纳米片通常具有 $50\mu\text{m}$ 或更小的平均(中位数)长度和/或宽度,或 $30\mu\text{m}$ 或更小,例如 $10\mu\text{m}$ 或更小,通常为 $9.0\mu\text{m}$ 或更小,例如 $8.0\mu\text{m}$ 或更小。纳米片的尺寸可以用扫描或透射电子显微镜测量。纳米片通常在两个维度上只有微米尺寸(即它们的长度和宽度,它们的厚度明显小于 $1\mu\text{m}$,例如小于 100nm)。如上所述,这些尺寸可以通过透射电子显微镜测量。

[0071] 总的石墨纳米片通常以85% (w/w) 的量存在于膜中,通常从90% (w/w),优选从92% (w/w),例如从94% (w/w) 和/或多至99% (w/w),优选多至98% (w/w),例如多至97% (w/w)。

[0072] 碳纳米管可以是单壁碳纳米管(SWCNT)或多壁碳纳米管(MWCNT),但优选地包含单壁碳纳米管或由单壁碳纳米管组成。碳纳米管通常具有 1nm 至 5nm 的平均外径,优选为 1nm 至 2nm (由透射电子显微镜确定),并且可以具有大于 200nm 或大于 $3\mu\text{m}$ 的长度,通常大于 $5\mu\text{m}$,例如大于 $10\mu\text{m}$ 或大于 $15\mu\text{m}$ 。碳纳米管的长宽比可以是50或更大,通常是100或更大。这里,长宽比指的是纳米管的长度相较于其直径的比例。而石墨烯纳米片在二个维度上是微米尺寸,碳纳米管在单个维度(即沿着它们的长度)上只有微米尺寸。

[0073] 存在的碳纳米管的量可以相对于存在的碳纳米片的量进行定义。本文所述的膜中的碳纳米管可以以相对于石墨纳米片的量小于1:15或小于1:20(通常小于1:30或小于1:40(碳纳米管:石墨烯纳米片),例如小于1:50或小于1:60,优选的大于1:10,合适地大于1:90)的重量比存在。

[0074] 膜中存在的碳纳米管相对于石墨纳米片的量的重量比通常为1:15至1:100,例如1:30至1:80,或1:50至1:70(碳纳米管:石墨烯纳米片),优选的比例为1:55至1:65。

[0075] 如上面所讨论,纳米片的阿波罗尼乌斯堆积导致膜的导电率得到提高,因此需要添加更少量的碳纳米管就能达到相当的导电率水平。

[0076] 本文所述的阿波罗尼乌斯堆积的膜可以由包含两批或多批具有不同尺寸的石墨烯纳米片的液体组合物生产。例如,可以通过印刷此类液体组合物生产所述膜。

[0077] 因此,本发明还提供了一种液体组合物,其包含:

[0078] (i) 第一批石墨烯纳米片;

[0079] (ii) 第二批石墨烯纳米片,所述第二批石墨烯纳米片的平均尺寸为所述第一批石墨烯纳米片的平均尺寸的多至25%;

[0080] (iii) 增稠剂;和

[0081] (iv) 溶剂。

[0082] 所述液体组合物可进一步包含第三批石墨烯纳米片,所述第三批石墨烯纳米片的平均尺寸为所述第二批石墨烯纳米片的平均尺寸的多至25%。

[0083] 为了形成阿波罗尼乌斯堆积膜,第二批纳米片可以具有如上所述与膜相关的更大的第一批纳米片的尺寸相比的相对尺寸。所述液体组合物还可以包括第三批纳米片,任选地,第三批纳米片具有如上所述与膜相关的相对于第二批纳米片的尺寸。

[0084] 石墨纳米片通常以5% (w/w) 的量(优选从7%,例如从8%且多至20% (w/w),优选多至15% (w/w),例如多至10% (w/w))存在于所述液体组合物中。

[0085] 如以上关于膜所讨论的,第一批石墨烯纳米片通常占液体组合物中纳米片总量的40%或更多(w/w),例如50%或更多(w/w),例如60%或更多(w/w)。

[0086] 第二批石墨烯纳米片通常占液体组合物中纳米片总量的50%或更少(w/w),例如35%或更少(w/w),例如25%或更少(w/w)。

[0087] 组合物中碳纳米管的量可以相对于总组合物的重量来定义。例如,存在于液体组合物中的碳纳米管的量可以从0.01% (w/w),优选从0.025%或0.05%,例如从0.1%和多至1% (w/w),优选多至0.5% (w/w),例如多至0.2% (w/w)。当液体组合物干燥形成干膜时,碳纳米管存在的量通常从0.5% (w/w),优选从1% (w/w)和多至10% (w/w),例如多至5% (w/w)或多至3% (w/w),优选多至2.5% (w/w),例如多至2% (w/w)。

[0088] 如以上关于本发明的膜所讨论的,存在的碳纳米管的量可以相对于存在的碳纳米片的量进行定义。本文所述的液体组合物中可以存在的碳纳米管相对于石墨烯纳米片的量的重量比小于1:15或小于1:20,通常小于1:30或小于1:40(碳纳米管:石墨烯纳米片),例如小于1:50或小于1:60,优选大于1:100,合适地大于1:90。

[0089] 通常,液体组合物中存在的碳纳米管相对于石墨烯纳米片的量的重量比为1:15至1:100,例如1:30至1:80,或1:50至1:70(碳纳米管:石墨烯纳米片),优选比例为1:55至1:65。

[0090] 溶剂可以是水性或非水性溶剂。然而,溶剂优选是水或包含水(形成水凝胶所必需的)。可选地,溶剂可以是偶极非质子溶剂。此类偶极非质子溶剂的示例包括环戊酮、环己酮、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基乙酰胺(DMAc)、环丁砜(sulpholane)、二氢左旋葡萄糖酮(昔兰尼)和内酯,如 γ -戊内酯。已经发现,包含水和 γ -戊内酯的组的溶剂体系产生适合印刷到可拉伸基材上的油墨(参见下面的实施例4)。当存在时, γ -戊内酯可以以1%至10% (w/w)的量存在,例如1%至5% (w/w)。

[0091] 组合物还包括增稠剂(其也可作为凝胶剂)以增加组合物的粘度。增加的粘度确保组合物适合印刷,还减少了碳纳米材料的絮凝倾向。

[0092] 增稠剂优选为水凝胶形成的增稠剂。如上面所讨论的,含有碳纳米管和导电碳颗粒的水凝胶基质的形成产生了高度导电的油墨。水凝胶形成的增稠剂通常是亲水性聚合物链,亲水性聚合物链在水中通过大量的氢键网络形成胶状凝胶。

[0093] 例如,当将本发明的油墨/液体组合物印刷到含有纤维素的基材(如纸)上并在其上干燥时,增稠剂还优选地与纤维素结合。

[0094] 合适的增稠剂的示例包括:

[0095] -纤维素衍生物,如羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素、羟乙基纤维素和羧乙基纤维素,以及它们的盐(例如它们的钠盐);

[0096] -聚合物,例如聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPG);聚苯胺(PANI)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)和聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm);

[0097] -环糊精;

[0098] -天然凝胶剂,例如黄原胶、明胶、甘油、海藻酸盐、壳聚糖;

[0099] -无机硅和粘土,例如膨润土、蒙脱土、合成锂皂石(laponite)、纳米二氧化硅和二氧化钛;和

[0100] -丝状或棒状材料,例如长宽比大于100的材料(例如碳纳米管)。

[0101] 在优选实施方案中,增稠剂是纤维素衍生物,例如羧甲基纤维素。本文使用的术语纤维素衍生物是指纤维素的化学衍生物,由纤维素中存在的一些或全部羟基的官能化形成(例如通过醚化或酯化反应)。衍生物可以通过引入羧基、羟基、甲基、乙基和/或丙基中的一

个或多个或所有而形成。纤维素衍生物的示例包括羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、甲基乙基纤维素、甲基纤维素和羧甲基纤维素或其组合,以及纤维素本身。已经发现含有这种类型的粘合剂的液体油墨组合物有利于粘附至纸基材。CMC有可供使用的多种形式(例如,不同的取代度和官能度),可以与数种化学试剂共价交联或通过氢键网络与其他试剂交联,以赋予可根据要求定制的新性能(Gels 2018, 4, 54; doi:10.3390/gels4020054)。

[0102] 纤维素衍生物容易形成水凝胶,其在许多工业应用中使用。这些材料也可以作为表面活性剂,其在水性溶剂中稳定纳米碳材料。水凝胶由于其延伸的氢键合或超分子网络形成行为而表现出理想的触变行为。这些网络用于提供远程排序,以改善流变行为。

[0103] 增稠剂的总浓度可以在总的组合物(包括溶剂)的按重量计0.05%至2%的范围内,通常在0.07%至1%的范围内,例如总的组合物的按重量计0.1%至0.5%的范围内。

[0104] 增稠剂增加了组合物的粘度,并且设想它还确保碳纳米管(当存在时)形成预排序的超分子网络,这增加了由组合物印刷的膜的导电率。

[0105] 组合物的粘度对于确保其能被印刷以形成膜是重要的。此外,组合物应具有足够的粘性,以防止组合物内碳纳米材料的絮凝。确切的粘度当然取决于组合物的应用(以及所得到的膜)。增稠剂还确保油墨具有适合用于印刷(例如丝网印刷)的粘度。适合用于丝网印刷的油墨通常是触变的,因此它们的粘度取决于剪切速率。如图7中所示,油墨在剪切速率为0.1/s时,粘度可以为100至1000Pa·s,和/或油墨在剪切速率为100/s时,粘度可以为1至10Pa·s。

[0106] 组合物还可以包括一种或多种表面活性剂。表面活性剂通常是非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂的示例包括基于聚环氧乙烷(PEO)的表面活性剂(例如Triton X-100)、基于聚环氧丙烷(PPO)的表面活性剂、环糊精和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)表面活性剂。然而,也可以使用离子表面活性剂,例如基于硫酸盐的表面活性剂(例如十二烷基硫酸钠)或胆酸盐(如胆酸钠)。

[0107] 表面活性剂的总浓度可以在总的组合物(包括溶剂)的按重量计0.01%至1%或0.01%至0.5%的范围内,例如总的组合物的按重量计0.05%至0.2%的范围内。

[0108] 为了提高干膜(通过印刷油墨形成)与基材的粘附性,组合物还可包含一种或多种溶剂和/或粘合剂。粘合剂的性质和结合当然取决于基材。

[0109] 为了改善油墨的流变参数和/或得到的膜的性能,组合物还可以包含一种或多种交联剂。这可包括广泛范围的功能性有机酸或碱,例如抗坏血酸。进一步交联剂的示例包括二羧酸和三羧酸,例如戊二酸和苯均三酸。这种交联用于稳定膜免于快速再溶解和环境湿度对导电率的影响。

[0110] 此外,组合物可以进一步包括定形剂,定形剂是在暴露于热或辐射时固化以使液体油墨组合物固化并形成固体膜的材料。这些包括光固化单体或红外活化剂,例如环氧化物(其可发生开环反应)、醛或酸(如柠檬酸)(其可发生酯化反应)。可选地,用一价粘合剂(例如羧甲基纤维素钠)形成的膜可以用二价、三价或四价离子盐(如氯化钙(II)或硫酸钙(II))的水溶液处理,在离子交换时形成不溶性膜。

[0111] 为了有助于本发明的印刷适性和坚固性,其他添加剂可以被包括在最终的油墨混合物中。这可以包括湿润剂,以确保湿润和干燥的特性适用于丝网印刷和交联剂以固定所得到的涂层,使得它们赋予一定程度的额外的功能特性(耐印刷或涂布的膜所暴露的湿度

和其他溶剂)。在水性基组合物中,添加尿素、甘油或乙二醇(例如聚丙烯乙二醇)作为湿润剂减缓油墨干燥过程,从而可以获得恒定的和可重复的印刷。

[0112] 在示例性的实施方案中,本发明提供了一种液体组合物,其包括:

- [0113] (a) 5%至15% (w/w) 重量范围的石墨纳米片;
- [0114] (b) 0.05%至0.5% (w/w) 重量范围的碳纳米管;
- [0115] (c) 0.1%至1.0% (w/w) 重量范围的羧甲基纤维素;
- [0116] (d) 0.01%至0.5%重量范围的胆酸钠;和
- [0117] (e) 水。

[0118] 在进一步的示例性实施方案中,本发明提供了一种液体组合物,其包括:

- [0119] (a) 5%至15% (w/w) 重量范围的石墨纳米片;
- [0120] (b) 0.05%至0.5% (w/w) 重量范围的碳纳米管;
- [0121] (c) 0.1%至1.0% (w/w) 重量范围的羧甲基纤维素;
- [0122] (d) 0.01%至0.2%重量范围的胆酸钠;和
- [0123] (e) 水。

[0124] 如其他地方所述,液体组合物的优选组分是纤维素衍生物。乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素是合适的。羧甲基纤维素(CMC)及其衍生物是尤其合适的。也可以使用羧甲基纤维素的盐,例如钠盐。

[0125] 在本发明的测试中,已经发现CMC为组合物提供了对纤维素材料(如纸和卡片)的强结合亲和力,并且预计与棉花也有类似的结合,使其理想地用于这些基材。在使用中,CMC与水形成稳定的水凝胶,并提供可印刷的、高度导电的粘附于纸的油墨。

[0126] 在进一步的方面,本发明提供了一种制造本文所定义的油墨的方法,该方法包括:

- [0127] (i) 获得剥落的石墨纳米片,如本文所定义;
- [0128] (ii) 获得剥落的单壁碳纳米管,如本文所定义;和
- [0129] (iii) 将剥落的石墨纳米片、剥落的单壁碳纳米管、增稠剂和任意的表面活性剂分散在溶剂中。

[0130] 为了确保纳米片和碳纳米管的均匀混合,步骤iii)中的混合物可经历高剪切混合阶段。此外,可以进行压缩(例如辊研)油墨的进一步的步骤以使油墨脱气。这有利于油墨印刷到基材上。

[0131] 上述组合物可用作油墨印刷到各种基材上,包括柔性聚合物(如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯和聚酰亚胺)、弹性体(例如硅树脂和聚氨酯)、金属箔和膜(例如铝、铜、金和铂箔/膜)和硬性基材(如硅片、玻璃、石英和聚碳酸酯)。

[0132] 本文所述的油墨可以印刷到纤维素基材的材料(例如纸)上。

[0133] 因此,在本发明的进一步方面,提供了其上印刷导电油墨的基材(例如基于纤维素的基材),所述导电油墨为本文所定义的液体组合物。

[0134] 本发明还提供一种将导电油墨印刷到基材上(例如,基于纤维素的基材)的方法,所述导电油墨为本文所定义的液体组合物。

[0135] 基于纤维素的基材通常是纸或卡片。

[0136] 油墨可以使用各种印刷技术进行印刷,例如丝网印刷或喷墨印刷。

[0137] 可丝网印刷的油墨的理想行为需要触变流变性,以使在印刷过程中发生剪切稀

化,然后弹性恢复,以将印刷结构稳定在干燥或固化所需的分辨率。此类行为有利于印刷电子应用的线路和互联的高分辨率印刷。对于适用于“裸晶片”或未封装硅组件的电子电路的构造,通常优于125微米的打印保真度可能更适合于自动化晶片附着的方法。

[0138] 如上所述,碳纳米材料可以是石墨纳米片、单壁碳纳米管或其混合物,并且基于纤维素的粘合剂可以是羧甲基纤维素。膜还可以含有石墨颗粒作为导电碳颗粒。

[0139] 导电油墨还可以具有本文所述的额外组分或性能。

[0140] 本发明将纳米碳材料组合的高导电率和良好印刷特性所需的触变流变性进行结合。

[0141] 导电油墨可用于广泛范围的印刷应用,包括但不限于,微波天线、RFID标签、生物传感电极、印刷加热器、无线感应线圈、可调低发射率和反射率涂层的超表面、应变传感器、表面声波器件、温度传感器、用于超级电容器的储能电极和电解质、电池、电容传感器、柔性材料、可拉伸或结构电子导体、用于催化的低密度气凝胶、电存储和化学修复、自修复涂层和药物输送平台。

[0142] 在进一步的方面,本发明提供了一种RFID标签,其包括由本文所述的液体组合物沉积(例如印刷)到基材上的天线。基材可以是塑料聚合物基材(例如PET)或纤维素基材(例如纸)。

[0143] 本文还提供了一种织物基材,其上印刷有导电油墨,所述导电油墨包括:

[0144] (i) 导电碳颗粒(例如碳纳米材料);和

[0145] (ii) 与纤维素结合的粘合剂,合适地,纤维素衍生物。

[0146] 本发明还提供了一种在织物上印刷导电油墨的方法,所述导电油墨包括:

[0147] i) 导电碳颗粒(例如碳纳米材料);

[0148] ii) 纤维素衍生物;和

[0149] iii) 溶剂。

[0150] 油墨可以具有上述与本发明其他方面有关的性能。

[0151] 织物可以是编织织物或非编织织物。例如,编织织物可由纤维编织,以获得更大的应变-断裂特性,并允许对角线施加的应变被释放。这在拉伸时赋予印刷膜额外的机械完整性。编织织物的纬线和经线的间距通常至少为每厘米100线,从而不因表面粗糙度而限制印刷物的分辨率。通过施加的表面涂层来降低表面粗糙度的基材平面化可以被添加,以提高印刷分辨率。通过电晕放电工艺对织物进行表面化学处理也可用于改善基材的润湿性和印刷适性。纤维可以是天然纤维,例如棉、丝,或合成纤维,例如聚合物,包括聚酯、尼龙、聚氨酯、聚烯烃,例如聚乙烯和聚丙烯,改性和重构纤维素,如粘胶。这些纤维可以彼此结合进行纺纱和编织,以提供额外的性能。

[0152] 编织材料的选择可允许油墨的一些渗入编织基材的本体中,以增加印刷膜的厚度。印刷膜的期望厚度优选大于5微米,例如大于10微米。这确保了薄层电阻可降至10欧姆/平方以下,为RFID应用提供足够的导电率。

[0153] 本文还提供了一种热塑性基材,其上印刷导电油墨,所述导电油墨包括:

[0154] (i) 导电碳颗粒(例如碳纳米材料);和

[0155] (ii) 与纤维素结合的粘合剂,合适地,纤维素衍生物。

[0156] 本发明还提供了一种将导电油墨印刷到热塑性基材上的方法,所述导电油墨包

括:

[0157] i) 导电碳颗粒(例如碳纳米材料);

[0158] ii) 纤维素衍生物;和

[0159] iii) 溶剂。

[0160] 油墨可以具有上述与本发明其他方面有关的性能。

[0161] 如本文所述,油墨可用于印刷RFID天线。因此,本文还提供一种包括织物或热塑性基材的RFID标签,其上印刷RFID天线,其中所述RFID天线包括导电碳颗粒(例如,碳纳米材料,例如碳纳米片和/或碳纳米管)和粘合剂(例如纤维素衍生物,例如羧甲基纤维素)。

[0162] RFID天线可以具有由本文所述的油墨印刷的膜的性能。类似地,织物和热塑性基材可以具有上述性能。

[0163] 标签通常包括平面部分和环路或用于形成环路的机构(例如,通过其可穿过标签一端的孔),在所述平面部分上印刷所述RFID天线,所述环路或用于形成环路的机构允许标签附着在所关注的物体上。

[0164] 标签在形状上实质上可以是平面的,因为其厚度实质上可以小于其长度或宽度。通常,标签的厚度为3mm或更少,例如2mm或更少,例如1mm或更少。

[0165] 标签可由其长度大于其宽度的细长条的材料(例如织物或热塑性材料)形成。在标签长度的一端处可设置孔,通过所述孔可插入标签长度的发送端,提供“环锁标签”(参见图8A和图8B)。孔的形状的尺寸允许环路标签以温和和可逆的方式保持在一起。

[0166] 作为上述“环锁标签”的替代方案,标签可以是如上所述的平面标签,配有互补的Velcro[®]部分,以允许标签的各部分被固定在一起形成环。

[0167] 标签可以用外涂层封装,例如聚氨酯或硅树脂外涂层,以改善其耐磨性和对来自例如水的损坏的抵抗力。

[0168] 可选地,标签可以以连续延伸的形式提供为带形式,其具有以规则的间隔制造的组装标签。

[0169] 因此,本发明在RFID标签的生产中使用基于水的高导电率油墨,该油墨实现了用作RFID良好天线所需的薄层电阻。然而传统的RFID标签使用金属材料,使其难以回收,本发明的碳基RFID标签提供了更环境友好的替代品。此外,基于纤维素的粘合剂和碳纳米材料的组合允许一定的灵活性和可拉伸性,以克服金属基天线中可能存在的应力疲劳。此外,碳基RFID可以表现出非磁性的性能,这确保其用于食品生产环境中。

[0170] 在进一步的方面,本发明提供了一种印刷加热器,其包括从本文所述的液体组合物印刷到基材上的加热元件。

[0171] 表面上的应变的测量可用于许多工业应用。纳米碳基印刷结构在以渗透阈值或高于其渗透阈值应用于基材时表现出应变依赖性导电性。基于聚合物粘合剂的膜表现出超出了导电金属的使用范围的可再现的弹性性能,导电金属可在基材达到弹性极限之前断裂。通过在其中使用本发明,能够以良好的再现性测量弹性基材上的高应变(>2%)的状态。此外,这种弹性行为可以延伸到天线谐振特性(频率和Q因子)的修改中。给出了一个新的示例,其中在不需要内部电源或处理电路的情况下,可以监测弹性基材上印刷UHF RF天线的谐振行为。

[0172] 在进一步的方面,本发明提供了沉积(例如印刷)到可拉伸基材上的本文所述的沉

积的液体组合物。

[0173] 附图的简要说明

[0174] 图1是示出了干CNT-石墨烯纳米片杂化膜的导电率与碳纳米管(CNT)重量分数(% wt)之间的渗透关系的图。

[0175] 图2是使用不同相对密度 ρ 的GNP制备的膜的标准化单程薄层电阻作为CNT重量分数的函数的图。

[0176] 图3是原子力显微镜(AFM)图片,显示了本发明膜中的个体化碳纳米管。

[0177] 图4是示出少层碳纳米片各自的长度、宽度和厚度参数的示意图。

[0178] 图5示出了下面实施例1中使用的石墨烯纳米片的尺寸分布。

[0179] 图6是扫描电子显微镜(SEM)图片,示出了碳纳米管在石墨烯纳米片堆积基质中的位置。

[0180] 图7是示出下面实施例2中所述油墨的粘度的流变学轨迹。

[0181] 图8A和图8B示出了使用本文所述的油墨在其上印刷RFID标签的标签。

[0182] 实施例

[0183] 实施例1-石墨烯纳米片的特性

[0184] 获得液相剥落石墨烯纳米片的样品,其横向尺寸多至 $8\mu\text{m}$ (或可选地多至 $50\mu\text{m}$),平均横向尺寸为约 $5\mu\text{m}$,厚度多至 30nm 。

[0185] GNP分散体的动态光散射(DLS)测量了纳米片的流体动力学半径。通过使用文献度量完成长度的转换(Loty等人,DOI:10.1088/0957-4484/24/26/265703)。图5中示出了下面实施例2中使用的石墨烯纳米片的尺寸分布。

[0186] 由于颗粒尺寸的宽分布,所获得的纳米片被认为对于生产阿波罗尼乌斯堆积膜是有用的。

[0187] 实施例2-油墨制剂

[0188] 下表中给出了所制备的一批油墨的成分。制备的油墨(包括粘合剂等)的总固体含量为约9wt%。

材料	质量(g)	干膜分数(wt%)
石墨纳米片(如实施例1所述)	24	94.8
单壁碳纳米管 (Tuball Batt-H2O SWCNT, 由 OCSiAl 提供)	0.405	1.6
羧甲基纤维素(钠盐)	0.608	2.4
胆酸钠	0.308	1.2

[0189] 为了制造油墨,将这些组分称重到合适的容器中。使用NutriBullet NB-WL076G-23搅拌器在实验室环境条件下将各组分在密封容器中混合1分钟,然后使用W0 2020/074698中描述的设备类型进行高压均化。

[0191] 石墨纳米片的横向尺寸分布在 700nm 到 8000nm 之间,厚度多至约 20nm ,如实施例1所述。

[0192] 通过SEM进行结构表征,表明在堆积的石墨纳米片之间的间隙空间中存在致密的

碳纳米管网络(参见图6)。

[0193] 在0.1/s至100/s的剪切速率下测量所述油墨的粘度。发现所述油墨是触变性的,其流变学轨迹如图7中所示。如图7中所示,在0.1/s的剪切速率下,油墨表现出100Pa·s至1000Pa·s的粘度,和/或在100/s的剪切速率下,油墨可以具有1Pa·s至10Pa·s的粘度。

[0194] 所述油墨成功地被印刷在一系列基材上,包括几种等级的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材(DuPont Tejin ST504&Felix Scholler F40100)和纸基材。

[0195] 根据国际电工委员会标准IEC TS 62607-2-1:2012,使用四点探针测量印刷膜的导电率。通过SEM横截面分析或扫描探针轮廓法测量膜的厚度,并利用导电率和厚度计算比电导率。观察到印刷膜的导电率多至 $3.8(\pm 0.1) \times 10^4 \text{Sm}^{-1}$ 。

[0196] 因此,本发明提供了由碳纳米材料形成的高度导电的油墨,尤其是由碳纳米材料形成的可印刷到基材上的高度导电的油墨。

[0197] 实施例3-RFID标签

[0198] 使用上面实施例2中描述的油墨生产RFID标签。

[0199] 从回收的密织聚酯剪出标签,其总体形状如图8B中所示。如图8B中所示,标签的形状总体上为矩形,标签的一端附近有一个圆孔。在标签的每个较长边缘上提供半圆形切口。

[0200] 在与圆孔相反的标签的末端,由实施例2中描述的油墨印刷RFID天线。所述油墨显示出对编织聚酯基材具有良好的粘附力。

[0201] 在使用时,可以将其上印有RFID天线的标签一端输送穿过标签另一端中的圆孔,形成环路,如图8A所示。所述半圆形切口位于所述圆孔内的一定位置中,以将环固定在适当位置。

[0202] 因此,标签可以附着至动物或其他物体,其中为它们提供RFID标签是有益的。该标签对于基于水的液体耐受。该标签还具有任何金属材料不包含的优点,并且既灵活又可移动。

[0203] 类似的标签使用PET丝或PET膜生产。当附着至人类志愿者时,使用这些材料得到的RFID标签的读取范围被测量为大约1.6m。因此,这些结果验证了所述标签在肉类加工应用中的使用。

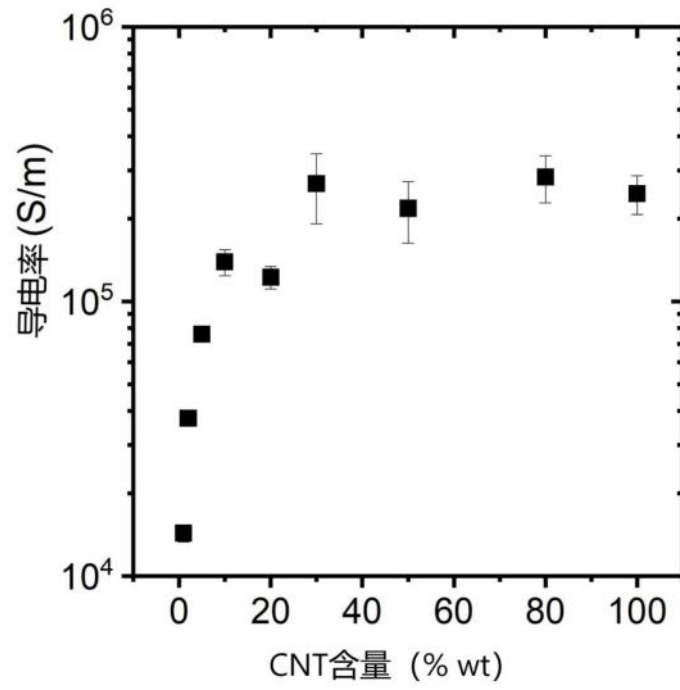


图1

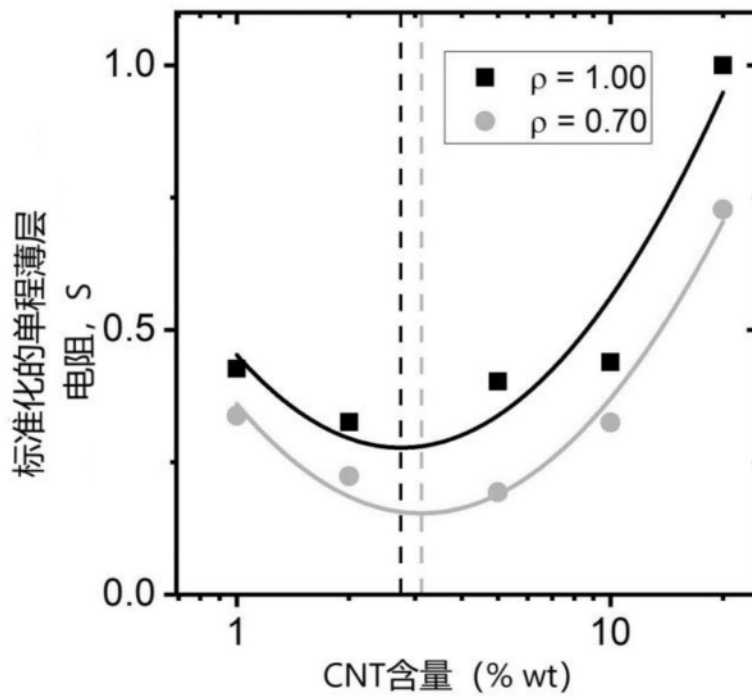


图2

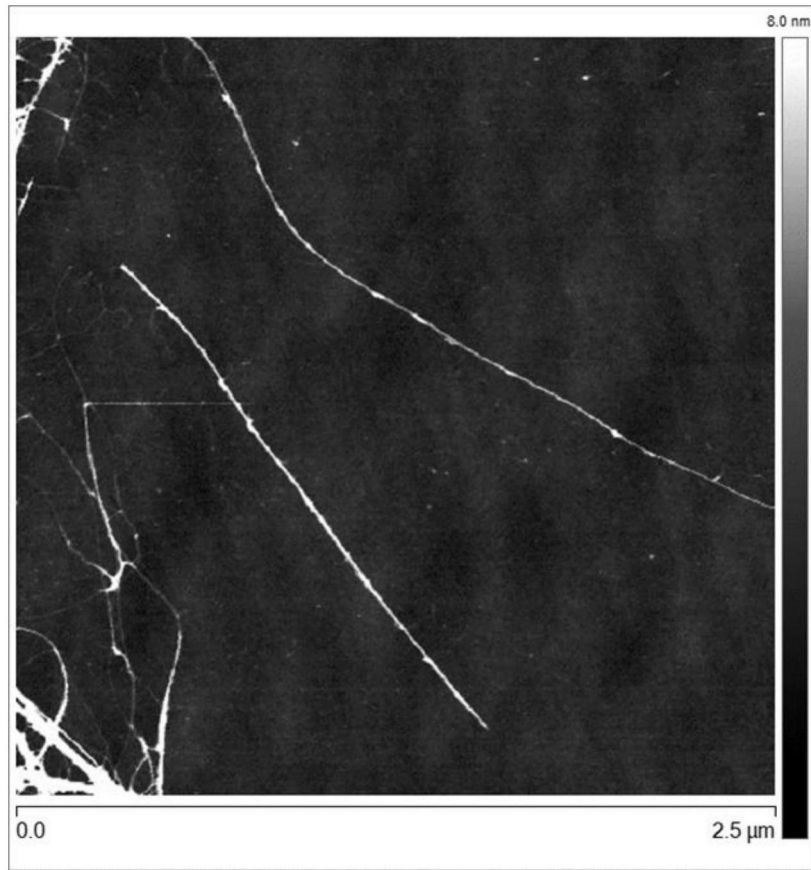


图3



图4

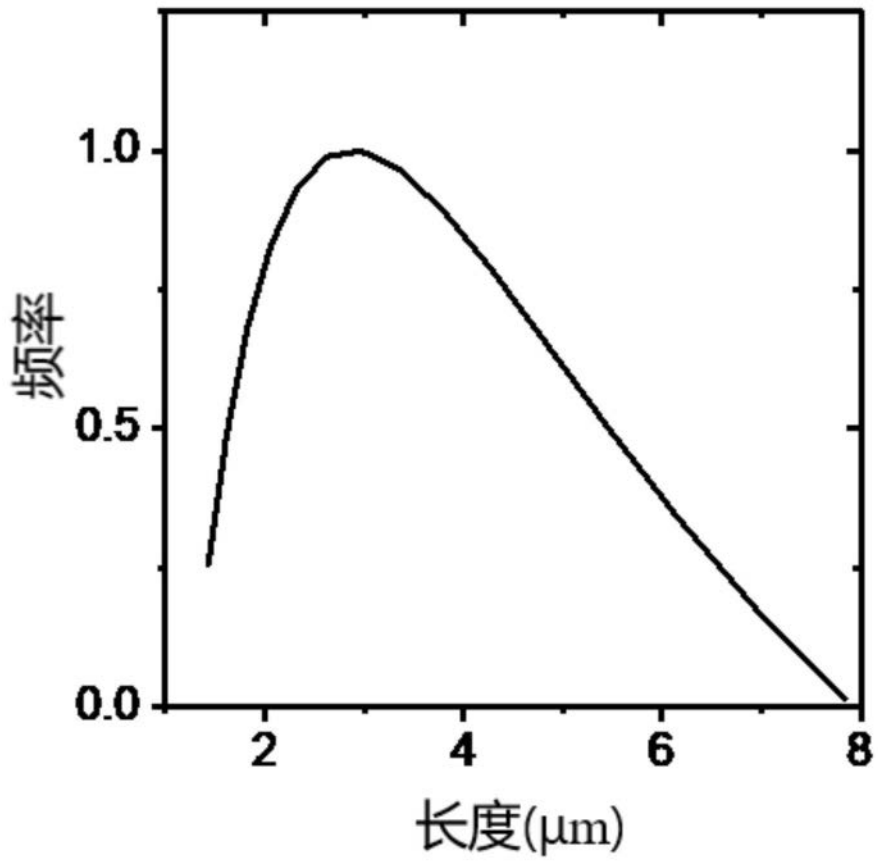


图5

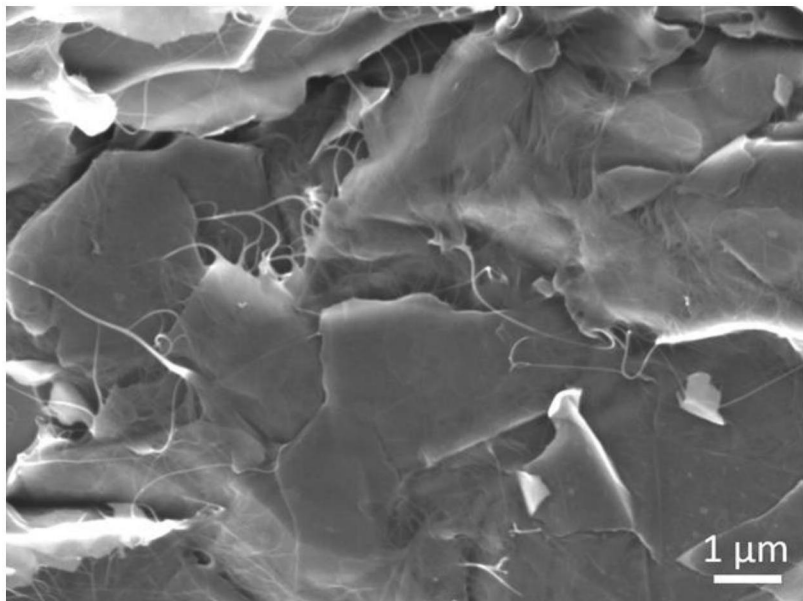


图6

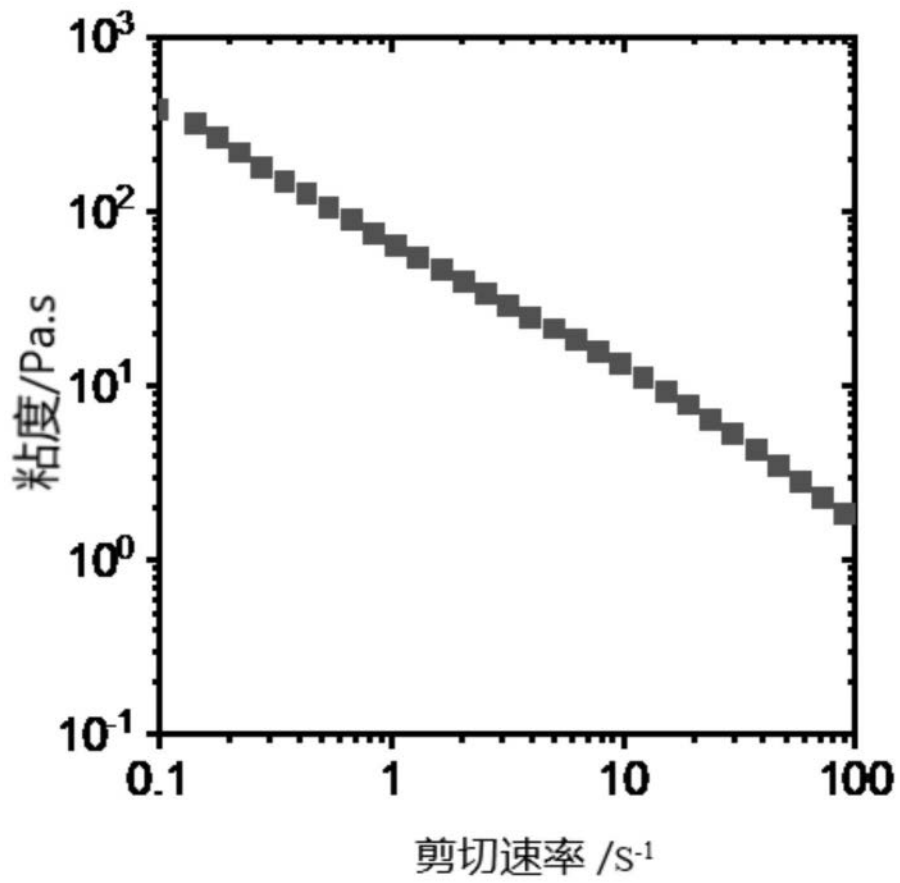


图7

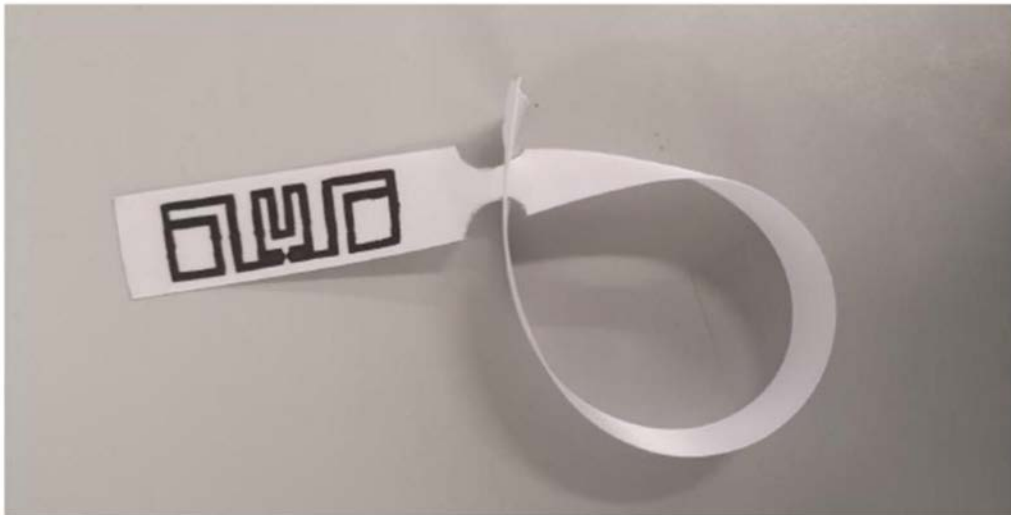


图8A

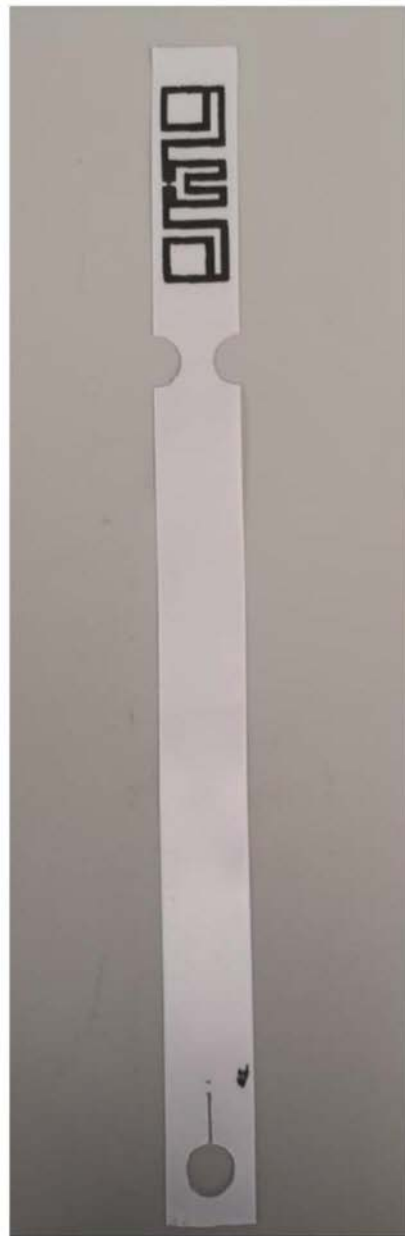


图8B