台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com

# 英國 Universal(AGM)公司石墨烯分散液的物性資訊 <sup>簡介:</sup>

石墨烯作為一種多功能奈米材料,近年來因其阻隔性、機械性、熱和電性能而引起了 塗料業的關注。

最簡單的石墨烯是單層碳原子,排列成六方晶格,而**石墨烯奈米片(graphene nanoplatelets, GNP)是由多層石墨烯片組成**,為石墨烯塗層的商業化提供了一條易於管理的途徑。英國 Universal(AGM)公司開發出製造石墨烯奈米片的合成方法以及向塗料市場提供穩定石墨烯分散液的技術。

據理論,特徵性二維結構和非定域電子的存在有助於石墨烯的導電性。為了驗證石墨 烯用於環氧樹脂可提升導電率,Universal(AGM)公司與獨立行業專家合作,**評估其** 合成的粉末狀石墨烯奈米片分散於環氧樹脂系統中的表現。

第一步,對 Universal(AGM)石墨烯奈米片的導電率進行基礎測試。研究發現,在環氧 樹脂中添加低至 0.5wt%的石墨烯奈米片可以改善樹脂系統的導電性, 體電阻率(bulk resistivity)可低至  $10^3(\Omega \cdot m)$ 。石墨烯的添加量相對低許多,因此 其替代傳統原材料的潛力引起了各行業極大的興趣。

為了在實際終端產品中達到測試報告中的導電率,Universal(AGM)公司開發並優化了一系列穩定的水性、油性和樹脂基分散液,這些分散液可以提升塗層的導電率。另外也一併研究了石墨烯分散液的粒徑和添加量對塗層有何影響。

以下將逐一展示石墨烯增強環氧塗料、溶劑和全配方顏料塗料系統的導電率測試結果, 同時還將石墨烯奈米片與市售替代品-導電碳黑進行比較測試,也將回顧在不影響石 墨烯奈米片尺寸的狀況下提供良好品質分散液的重要性。

### 塗料的導電性:

### A.靜電放電(electro static discharge, ESD)材料:

表面電阻率是材料沿膠片(sheet)平面或表面所測得的電阻率。**當薄膜材料的厚度** 均勻時,此值才具有參考性,因為該值就與材料的厚度無關,且可以在一 定範圍的厚薄度上進行測量。膠片電阻以Ω/sq 來表示,也稱作"歐姆每平方",此單位 僅用於膠片電阻,因其尺寸與Ω相同。

以下術語可互換使用:膠片電阻率(sheet resistivity) = 膠片電阻(sheet resistance)

= 表面電阻率(surface resistivity) = 表面電阻(surface resistance)

體積電阻率(volume resistivity)是測量垂直於平面的材料。因此,可以將 膠片電阻乘上材料的厚度(以公分為單位,得到以"Ω-cm"為單位的體積電 阻率。反之,若將體積電阻率除以公分厚度則等於表面電阻率。

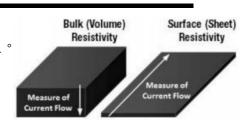
以下術語可互換使用: 體積電阻率(volume resistivity) = 體積電阻(volume resistance)

= 體電阻率(bulk resistivity) = 體電阻(bulk resistance)

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com

表面(膠片)電阻率和體積電阻率之間的差異如右圖所示。

體積電阻率(體電阻率)是跨定義厚度的電阻率量度。電阻率是導電率的倒數,因為體積電阻率的單位為 $\Omega$ -cm,體積導電率為 $1/\Omega$ -cm,單位為S/cm,或稱為Siemen per centimetre。



#### B. ESD 材料類別:

以下為 ESD 材料目錄表,按材料/應用領域的表面電阻率範圍(Ω/平方)類別顯示。

金	屬	碳	粉及碳	纖	屏	蔽複合	材		導電衫	复合材	
10-5	10-4	10-3	10-2	10-1	1	10	$10^{2}$	$10^{3}$	$10^{4}$	$10^{5}$	$10^{6}$
靜電	消散複	合材	抗青	爭電複台	分材		基礎界	<b>聚合物</b>			
$10^{7}$	108	10 <sup>9</sup>	$10^{10}$	1011	10 <sup>12</sup>	$10^{13}$	$10^{14}$	$10^{15}$	$10^{16}$		

保護和防止靜電放電(ESD)的材料可依據對電荷的導電率範圍不同來**區分成以下三類**:

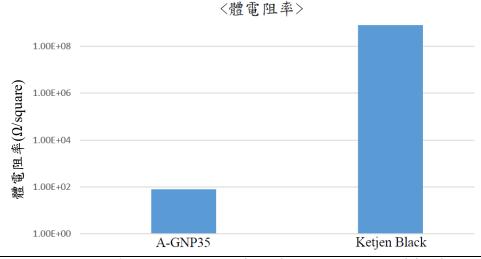
- 抗靜電(anti-static):電阻率一般為  $10^9 \sim 10^{12} \Omega$ /square。初始靜電荷受抑制。可以是表面電阻式、表面塗層式或整體固定式。
- 靜電消散(static-dissipative): 電阻率一般為  $10^6 \sim 10^9 \Omega$ /square。低或無初始電荷,防止人體接觸放電。可以是表面塗層式或整體填充。
- **導電(conductive): 電阻率一般為**  $10^2 \sim 10^6 \Omega / \text{square}$ 。無初始電荷,提供電荷排出路徑。通常含有碳粒或碳纖維。

### C.比較石墨烯奈米片 A-GNP35 與導電碳黑 Ketjen black:

Ketjen Black EC-600JD 是阿克蘇諾貝爾的一款高表面積碳黑,適用於導電和抗靜電應用。通常較低用量的 EC-600JD 即可達到與"傳統"碳黑相似的導電率。

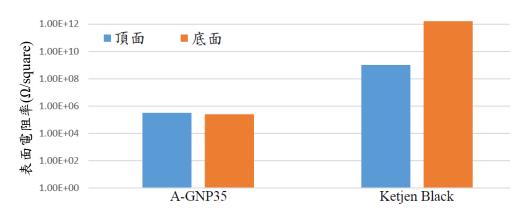
將 A-GNP35 和 Ketjen Black 以相同量(1.1% w/w)添加到環氧樹脂(EEW=190g/eq)中, 並用 Thinky 混合設備進行分散。搭配硬化劑 Epikure 3234 在室溫下固化兩天。

### 以下為根據 ASTM D257 的體電阻率和表面電阻率測試結果:



台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com

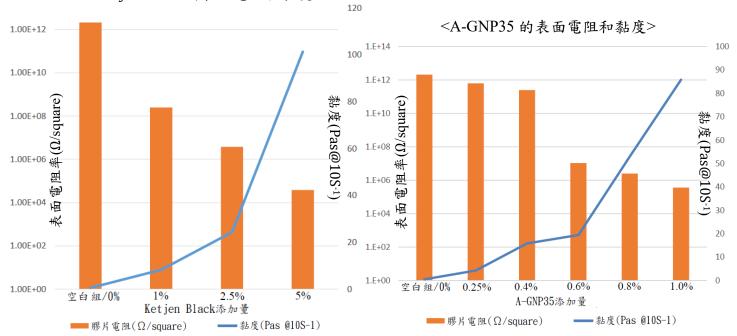
### 〈表面電阻率〉



也測試了A-GNP35和 Ketjen Black 在不同添加量時,黏度和導電率的關係,實驗結果及圖表如下:

一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个									
<b>b</b> / 1-b	空白組	Ketjer	n Black 添加量		A-GNP35 添加量				
數據	僅環氧	1%	2.5%	5%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
黏度(Pas @10S <sup>-1</sup> )	0.56	8.27	24.33	101.30	4.32	15.92	19.48	52.99	85.87
表面電阻	2.12E	2.50E	3.78E	3.84E	6.40E	2.52E	1.07E	2.54E	3.71E
(Ω/square)	+12	+08	+06	+04	+11	+11	+07	+06	+05

<Ketjen Black 的表面電阻和黏度>



Ketjen Black 對黏度的影響較小,因此可以實現 5% w/w 的添加量。

 $\rm \, km$ ,石墨烯 A-GNP35 在相同添加量(按重量計)時表現出更高的導電率。在 1% w/w 時,石墨烯的表面電阻為  $3.71\times10^5\Omega/square$ ,而 Ketjen Black 的表面電阻則是  $2.5\times10^8\Omega/square$ 。

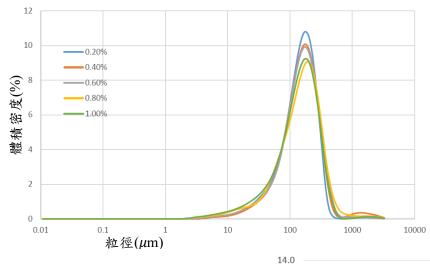
台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com

### 添加於環氧樹脂的導電率:

### A.添加量對環氧塗料導電性的影響:

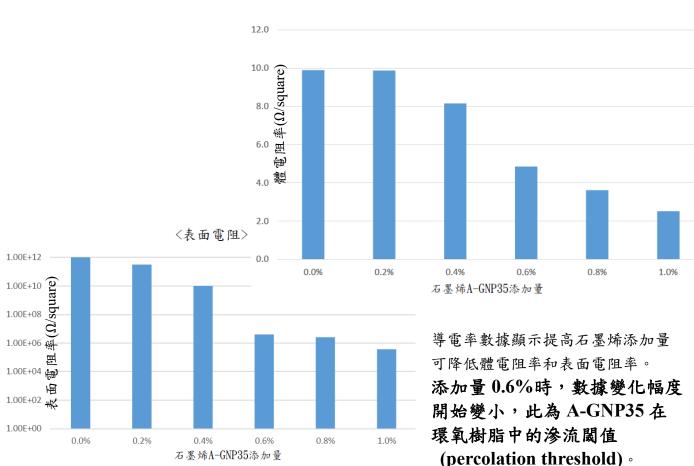
目的是為了了解石墨烯添加量與導電率之間的關係。使用 Thinky 混合設備將石墨烯添加到環氧樹脂(EEW=190 g/eq)中,確保石墨烯奈米片維持在最大尺寸,因為根據 先前實驗,粒徑越大,石墨烯奈米片的導電性越佳。

環氧樹脂與硬化劑 Epikure 323 的混合比為 100/13。粒徑分佈如下表所示:



石墨烯 添加量(wt)	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)
0.2%	50.7	149	279
0.4%	54.8	155	315
0.6%	50.4	153	314
0.8%	45.4	157	341
1.0%	38.1	146	305

<體電阻>



大陸手機: 1350-9624401(技術), 1382-5211745(業務) 第4頁, 共10頁(第-版2023.09)

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com

### B.粒徑對環氧分散液導電率的影響:

先前的研究顯示粒徑會影響導電率。此項的目的是驗證粒徑和導電率間的關係,並確 認導電應用中可能的最佳粒徑分佈。

使用 Thinky 混合設備將石墨烯添加到兩種環氧樹脂—①EEW=190g/eq 和②EEW=250g/eq,確保石墨烯奈米片維持在最大尺寸。根據先前實驗,粒徑越大,導電性越佳。使用 三滾輪研磨機進一步研磨可降低樣品的粒徑分佈。

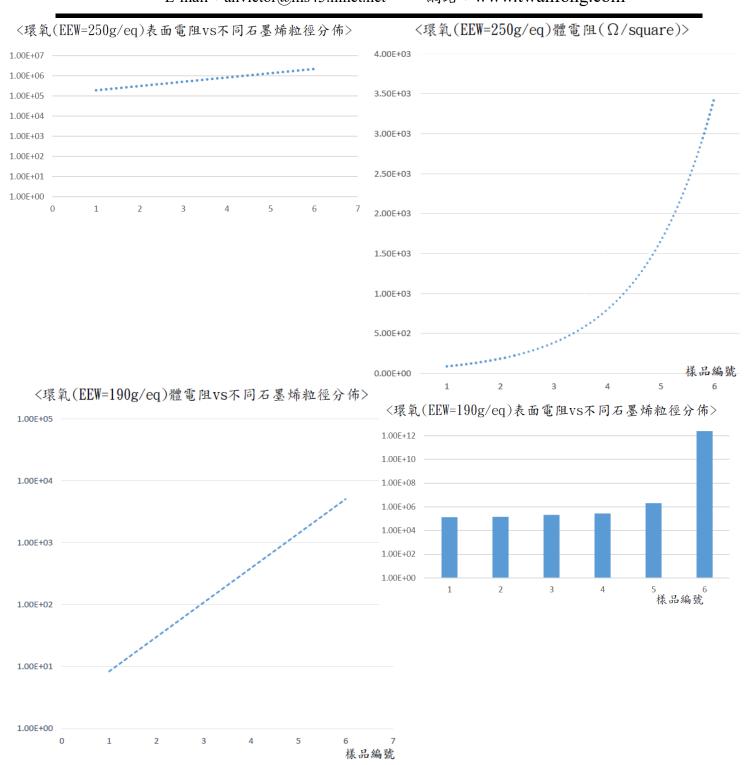
#### • 操作步驟:

樣品編號	研磨步驟
I	僅 Thinky 混合設備
II	Thinky 混合設備+三滾輪/間隙尺寸 60μm/20μm×1 回
III	Thinky 混合設備+三滾輪/間隙尺寸 30μm/10μm×1 回
IV	Thinky 混合設備+三滾輪/間隙尺寸 15μm/5μm×1 回
V	Thinky 混合設備+三滾輪/間隙尺寸 15μm/5μmx6 回
VI	Thinky 混合設備+三滾輪/間隙尺寸 15μm/5μm×5N/mm×6 回

#### • 粒徑分佈:

EEW=250g/eq	$D_{10}(\mu m)$	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (μm)
I	4.75	47.7	141
II	0.03	5.74	14.1
III	0.03	4.42	10.6
IV	0.37	4.25	12.8
V	0.02	3.25	10.6
VI	0.02	1.86	6.44
EEW=190g/eq	$D_{10}(\mu m)$	$D_{50}(\mu m)$	$D_{90}(\mu m)$
I	36.2	154	382
	1		
II	4.52	43.6	146
III	4.52 2.06	43.6 34.6	146 103
III	2.06	34.6	103

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com



兩種環氧樹脂(EEW=190g/eq和 EEW=250g/eq)正如預期,更多研磨步驟會有更小粒徑分佈。對於 EEW=250g/eq 的環氧樹脂,粒徑分佈在變小之前快速下降,而對於 EEW=190g/eq 的環氧樹脂,更嚴格的研磨程序僅導致分佈曲線漸進變化,表示 當處於相同研磨條件時,這兩種環氧樹脂的研磨效果並不完全相同。導電率測試中,更 多、更嚴格的研磨步驟對兩種環氧樹脂而言皆是對應到逐漸上升的表面電阻和體電阻。數據顯示粒徑和導電率之間存在關聯—較大粒徑通常有利於導電性。

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com

### 添加於溶劑的導電率:

### A.溶劑型(油性)分散液中粒徑對導電性的影響:

先前的研究顯示石墨烯 A-GNP35 的粒徑會影響導電性。此項的目的是確認添加於溶劑型分散液導電應用的最佳粒徑分佈。

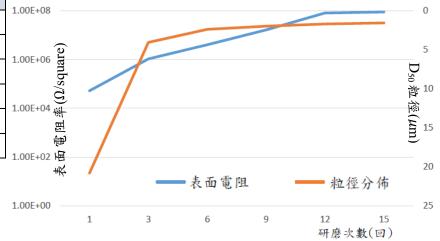
將分散樹脂添加到 BAC 中並用滾筒均勻混合,以產生分散於 BAC 的樹脂溶液。將 A-GNP35 以 0.5wt%添加到分散樹脂溶液中,進行研磨 1 回,從研磨設備取出分散液 後進行取樣。接著將剩餘的分散液以相同的方式重複通過研磨機,在第 3 回、第 6 回、第 9 回、第 12 回和第 15 回中以相同的方式取樣。

每個樣品以膜厚 600μm 塗佈於兩張試片上,在室溫下固化 2 天後量測每張試片的表面電阻。

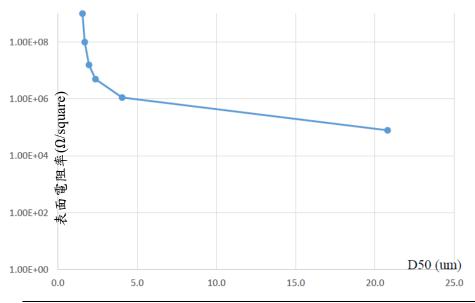
### B. 粒徑分布結果:

研磨次數	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)
1回	2.73	20.8	73.7
3回	0.03	4.05	19.4
6回	0.02	2.37	8.28
9回	0.02	1.96	8.48
12 回	0.02	1.69	6.15
15 回	0.02	1.55	9.19

〈粒徑及表面電阻〉



#### <粒徑分佈 vs 表面電阻>



導電率測試顯示增加研磨 次數使表面電阻有明顯的 上升的趨勢。

D<sub>90</sub>粒徑>702m 的分散液有最佳導電率。

隨著粒徑分佈增加,導電率 呈下降趨勢。

大陸手機: 1350-9624401(技術),  $\overline{1382-5211745}$ (業務) 第7頁, 共10頁(第-版 2023, 09)

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com

### 添加於有顏色塗料的導電率:

### A.比較塗料中添加石墨烯或 Ketjen Black 碳黑的導電率:

分別將石墨烯 A-GNP35 及 Ketjen Black 碳黑以 1% wt/wt 添加於環氧樹脂(EEW=250g/eq)中,製成兩種導電分散液,然後將分散液加到有顏色的環氧塗料中,最終塗料的石墨烯和碳黑含量為 0.25%、0.5%。

### • A 劑/環氧測試配方:

順序	原材料	空白組	0.25% A-GNP35 或 Ketjen Black	0.5% A-GNP35 或 Ketjen Black			
1	環氧樹脂 EEW=250g/eq	11.34	9.98	9.98			
2	尿素樹脂 Cymel U-216	0.25	0.22	0.22			
3	分散劑 Anti-terra U	0.41	0.36	0.36			
4	二甲苯	7.84	6.90	6.90			
5	防沉劑 Tixogel MP	0.37	0.33	0.33			
	將上述材料以 2000rpm 混合 10 分鐘,確認配方均勻且無結塊						
6	丁醇	2.02	1.78	1.78			
7	二氧化鈦	11.18	9.84	9.84			
8	硫酸鋇	44.47	39.15	39.15			
	續以 2000rpm 混	合 10 分鐘,	雀認研磨細度<25μr	n			
9	石墨烯或碳黑	0	0.25	0.5			
10	環氧樹脂 EEW=250g/eq	14.17	24.75	24.5			
11 二甲苯		7.84	0	0			
	改以 1000rpm 混合 15 分鐘						

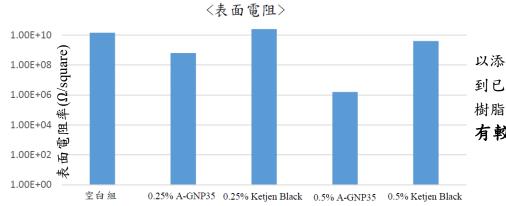
#### • B 劑/胺硬化劑測試配方:

順序	原材料	空白組	0.25% A-GNP35 或 Ketjen Black	0.5% A-GNP35 或 Ketjen Black
12	胺硬化劑	4.27	5.77	5.77

#### • 規格:

規格	空白組	0.25% A-GNP35 或 Ketjen Black	0.5% A-GNP35 或 Ketjen Black
PVC 值	35	37	37
VOC 含量(g/L)	320	156	156

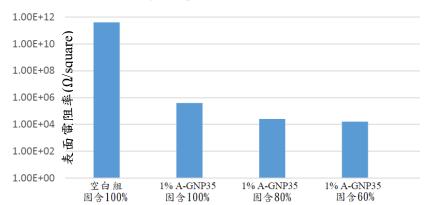
台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com



以添加量 1%將 A-GNP35 添加到已稀釋至固含範圍一定的環氧樹脂中。較低固含(60% w/w)有較低的電阻。

〈表面電阻 vs 固含量〉

較低的固含(60% w/w) 有較低的電阻。

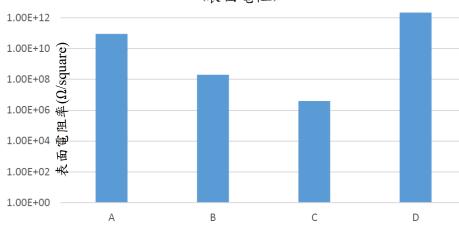


### B.石墨烯分散於市售環氧底漆的表面電阻:

將石墨烯 A-GNP35 以 1 wt%分散於兩種市售環氧底漆的胺硬化劑中,然後搭配相應的有顏色環氧樹脂進行固化,測試配方及表面電阻數據如下。

編號	測試塗料	A-GNP35 在最終 塗料中的比例
Α	市售底漆 I (含 1%石墨烯的硬化劑)	0.20%
В	市售底漆Ⅱ(含1%石墨烯的硬化劑)	0.25%
С	空白組底漆(前頁配方)+含1%石墨烯的胺硬化劑	0.17%
D	空白組底漆(前頁配方)+無石墨烯的胺硬化劑	0%

〈表面電阻〉



體電阻率和表面電阻的數據 顯示出最終的 A-GNP35 添加量 與混合比相關且會影響導電性。 空白組底漆搭配含 1wt% 石墨烯的硬化劑,而石墨烯 的最終含量為 0.17wt%,表 示導電率中的靜電消散等級 可以輕鬆達到,如前述第 2 頁 ESD 材料類別所示。

大陸手機:1350-9624401(技術),1382-5211745(業務) 第9頁,共10頁(第-版2023.09)

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155(代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45.hinet.net 網站: www.twanfong.com

### 總結:

- 1.石墨烯(A-GNP35)的粒徑影響著最終導電率,較大的片晶可產生具有較高導電率的分散液。研磨程度越高,粒徑越小,進而提高了體電阻和表面電阻。
- 2.石墨烯添加量對電阻數據非常相關,添加量越高,電阻值越低。
- 3.正如預期,石墨烯奈米片的横向尺寸會對滲流閾值產生影響,凸顯了初始 分散和添加到塗料配方時,正確的研磨方法和摻入技術的重要性。
- 4.藉由降低分散液中的固體重量,即提高石墨烯對樹脂的比例,可以達到較低的電阻。
- 5.石墨烯可以分散到環氧樹脂中,輕鬆提供表面電阻,賦予環氧樹脂有靜電 消散能力,且在某些情況下還可提供達到 ESD 材料中導電複合材料類別的表面電 阻範圍。
- 6.石墨烯應分散到環氧塗料的胺硬化劑中,而不是分散到 A 劑中。然而, 必須調整混合比例才能在最終塗膜中有更高的比例。

注意:此為一指導性資料,並不具有約束力,我們建議使用者能在使用之前做有必要的測試,不要把它當做一種直接的替代品,如此才能確保產品適合於指定的應用。