

复合碳系导电油墨的制备及性能研究

张子浩, 杨春梅, 曲文, 李博, 张佳薇

(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 研究碳纳米管与石墨烯对复合碳系导电油墨性能的影响, 开发性能优异的导电油墨。**方法** 分别探究碳纳米管管径尺寸、碳纳米管与石墨烯的配比、油墨中的碳质量分数及油墨涂层厚度对复合碳系导电油墨导电性的影响, 并基于实验数据对各影响因素拟合出相应的预测模型。最终确定油墨的优选配比, 并对采用优选配比制备的导电油墨涂层进行电热转换测试。**结果** 由石墨烯和管径尺寸为 25 nm 的多壁碳纳米管为导电填料制备的导电油墨涂层综合导电性能最优, 当导电油墨中碳质量分数为 2.5% (纳米管质量分数为 0.125%、石墨烯质量分数为 2.375%)、水性丙烯酸树脂质量分数为 5.25%、油墨涂层固化后厚度为 0.147 mm 时, 油墨导电涂层电阻率为 $0.089\ 3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。在外接电压为 5 V 的条件下, 导电油墨的功率为 13.49 W, 由室温通电工作至 100 °C 仅需 13.723 s, 油墨涂层发热均匀性满足 JG/T 286—2020 的要求。**结论** 采用优选配比制备的油墨涂层内部搭建起均匀丰富的导电网络, 极大地提升了油墨的导电性, 使得油墨电热性能优异。

关键词: 石墨烯; 碳系电热油墨; 电热性能; 低压发热

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)07-0022-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.07.003

Preparation and Properties of Composite Carbon-based Conductive Ink

ZHANG Zi-hao, YANG Chun-mei, QU Wen, LI Bo, ZHANG Jia-wei

(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of carbon nanotubes and graphene on the electrothermal properties of composite carbon-based conductive ink, and develop conductive ink with excellent properties. The effects of carbon nanotube diameter size, different ratios of carbon nanotubes to graphene, carbon mass fraction in the ink and coating thickness of the ink on the conductivity of the composite carbon-based conductive ink were investigated, and the corresponding prediction models for each influencing factor were fitted based on the experimental data. The preferred ratios of the ink were determined, and the conductive ink coating prepared according to the preferred ratios were tested for electrical and thermal conversion. The conductive ink coating prepared with graphene and multi-walled carbon nanotubes with a diameter of 25 nm as conductive filler had the best overall conductivity. When the carbon mass fraction in the conductive ink was 2.5% (MWCNTS-0.125%, graphene-2.375%), the amount of water-based acrylic resin added was 5.25%, the coating thickness of the ink after curing was 0.147 mm, the electrical resistivity of the ink conductive coating was $0.089\ 3\ \Omega\cdot\text{cm}$. The power was 13.49 W under the condition of external voltage of 5 V, and the working time from room temperature to 100 °C was only 13.723 s. The heating uniformity of the ink coating met the requirements of national

收稿日期: 2022-09-29

基金项目: 黑龙江省自然科学基金重点项目 (ZD2021E001); 广东省重大专项研发计划项目 (2020B020216001)

作者简介: 张子浩 (1997—), 男, 硕士生, 主攻碳系导电油墨。

通信作者: 杨春梅 (1977—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为碳系导电油墨、印刷电子。

standard JG/T 286-2020. The ink coating prepared according to the preferred ratio builds up a uniform and rich conductive network inside the ink, which greatly enhances the conductivity of the ink and contributes to the excellent electrothermal property of the ink.

KEY WORDS: graphene; carbon-based electrothermal ink; electrothermal property; heating at low voltage

随着“双碳”目标的提出与推广,国家大力推广低碳清洁和绿色高效的发展方式,导电油墨作为包装行业发展最重要的领域之一,正向着功能化、定制化和环境友好等方向发展^[1-2]。相较于传统的电路板蚀刻技术,导电油墨印刷电子技术具备可批量生产、效率高、成本低和生产方式灵活等优势,其中复合碳系导电油墨被认为是未来印刷电子技术与智能包装发展的重要方向^[3-6]。

关于高性能的复合碳系电热油墨制备工艺,相关领域的专家学者做出了诸多研究。王晨等^[7]以碳纤维、炭黑、石墨烯为导电填料,通过单因素实验法确定三者的最优配比,制备出以丙烯酸乳胶为黏结剂基体的水性电热油墨,在24 V的外接电压下极限温度达108.1 °C。葛铁军等^[8]认为经聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对碳晶进行改性是必要的,可以有效提升油墨的导电性。采用环氧树脂作为黏结剂基体,利用PVP-K30修饰的碳晶而制备的环氧基碳系电热油墨与利用未经改性的碳晶制备的油墨进行对比得出,PVP可有效提高碳晶的分散性,采用改性后的碳晶制备的油墨电阻率为0.06 kΩ·cm、电导率为0.025 S/cm,与未经改性处理的油墨相比,其电阻率降低了95%、电导率提升了30余倍。Jeong等^[9]以环氧树脂为黏结剂基体,在导电填料质量分数为5%的条件下分别比较以石墨烯、多壁碳纳米管及石墨烯/多壁纳米管复合作为导电填料制备的导电浆料。实验表明,相比于石墨烯作为单一的导电填料,添加一定量的碳纳米管可以在石墨烯之间起到“桥联作用”,可以在黏结剂基体中更好地构建导电网络,此时导电浆料具备更低的电阻率。Arapov等^[10]通过比较以不同形态的石墨烯制备的导电浆料的性能得出:在表面活性聚合物存在时,将石墨烯官能化有助于导电浆料的储藏;采用膨胀石墨制备的导电浆料的导电性更佳,可用于大面积印刷。

石墨烯及碳纳米管因其优异的导电性和导热性,并兼具力学性能优异及化学性能稳定等优点被认为是当下最理想的导电材料^[11],广泛应用于传感器^[12]、太阳能电池^[13-14]以及关键部件除冰^[15]等领域,倍受国内外学者关注。然而,关于导电填料中碳纳米管的管径对制备出的导电油墨的影响鲜有研究。因此,本研究以水性丙烯酸树脂为黏结剂基体,首先采用单因素实验法,比较不同管径的碳纳米管原料对制成的油墨涂层导电性及电热转换能力的影响,确定导电油墨原料中碳纳米管的管径;再与石墨烯复合作为二元导电

填料,分别研究碳纳米管与石墨烯的不同配比、油墨中的碳质量分数及油墨涂层的厚度对复合碳系导电油墨涂层导电性的影响。制备出具有点-点、点-线、点-面、线-线和线-面多级的三维导电通道的低压高性能复合碳系导电油墨,对导电油墨的发展具有重要意义。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:多壁碳纳米管分散液,碳纳米管外径分别为25、50、100、150 nm,哈尔滨万鑫石墨谷科技有限公司提供;石墨烯分散液,石墨烯厚度为0.55~3.74 nm、粒径为0.5~3 μm,哈尔滨万鑫石墨谷科技有限公司提供;E0503水性丙烯酸树脂,固含量为35%,采自深圳市吉田化工有限公司;导电铜胶带,宽度为4 mm、厚度为0.06 mm,采自深圳市万兴达胶粘带制品厂;聚酯(PET)基片,厚度为0.1 mm,采自东莞市以熙塑业有限公司;去离子水,实验室自制。

主要仪器:BSA124S高精度精密分析天平,赛多利斯集团;MS300磁力搅拌机,上海般特仪器有限公司;XT-300实验涂布机,石家庄奥斯派机械科技有限公司;H21PRO红外热成像测温仪,杭州海康微影传感科技有限公司;DZF-6020真空烘箱,上海博迅医疗生物仪器股份有限公司;6514微电万用表,泰克科技(中国)有限公司;MS-305D直流稳压电源,东莞迈豪电子科技有限公司;JK808多路温度测试仪,金艾联电子科技有限公司;IP65数字千分尺,三丰精密量具(上海)有限公司;Regulus8100场发射扫描电子显微镜,日本日立高新技术国际贸易有限公司;QFH漆面漆膜附着力测试仪,河北百仕达试验仪器有限公司。

1.2 复合碳系导电油墨的制备

结合实验目的,分别利用电子天平称取一定量的碳纳米管分散液、石墨烯分散液和去离子水加入至烧杯中,在1 000 r/min下搅拌1 h,然后加入质量分数为5.25%的水性丙烯酸树脂,在1 000 r/min下搅拌至混合均匀。将制好的浆料放入真空干燥箱中抽真空除气泡。将PET薄膜固定在涂布机上,利用刮板将导电油墨均匀涂布在PET上,然后置于80 °C的真空烘箱内至完全烘干得到导电油墨涂层。将制备好的涂

层裁剪成幅面尺寸为 35 mm×30 mm, 在试件长度方向两端分别贴敷长度为 100 mm 的导电铜胶带作为电极, 并保证两电极位置是关于油墨涂层中心点的中心对称, 保证油墨涂层幅面尺寸为 30 mm×30 mm。

1.3 测试与表征

油墨涂层厚度测试: 在 25 °C 的恒温室内, 利用数字千分尺对油墨涂层厚度进行测试, 每个试件随机测试 50 个点, 记录每组试件的厚度值并计算其平均值, 即为油墨涂层的厚度。

油墨涂层电阻率测试: 在 25 °C 的恒温室内, 利用微电万用表对油墨涂层进行方阻测试, 每组实验测试 6 个试件, 每个试件单侧电极测试 8 次, 记录每组试件的方阻阻值数据并计算其平均值。涂层体积电阻率 $\rho = R_{\square} \times t$, 式中: ρ 为涂层电阻率; $R_{\square}$ 为涂层方阻; t 为涂层厚度。

油墨涂层附着力测试: 在 25 °C 的恒温室内, 按 ASTM D3359 油墨附着力等级标准, 利用 QFH 漆面漆膜附着力测试仪, 通过对涂层方格内油墨的完整性来评定油墨涂层对 PET 基材附着性能, 每个试件测试 10 次, 记录每组试件油墨完整性并取平均值, 以 0B—5B 分级评定 (5B 附着能力为最强、0B 为附着能力为最差)。

油墨涂层温升速率测试: 在 25 °C 的恒温室内, 接通电源后, 按 JG/T 286—2010《低温辐射电热膜》中 6.5.1 测温点分布要求, 利用多路温度测试仪对油墨涂层上 8 个点进行温升测试, 利用红外热成像测温仪对油墨涂层中心点温度进行测试。每个试件测试 6 次, 测试时长为 300 s, 记录 9 个测试点的实时温度并计算其平均值。每组 6 个试件测试完成后将 6 组数据拟合为该组油墨涂层的温升曲线。导电性能及电热性能测试装置简图如图 1 所示。

油墨涂层 SEM 表征: 利用电子显微镜观察涂层内部导电填料的分布及导电网络搭接情况。

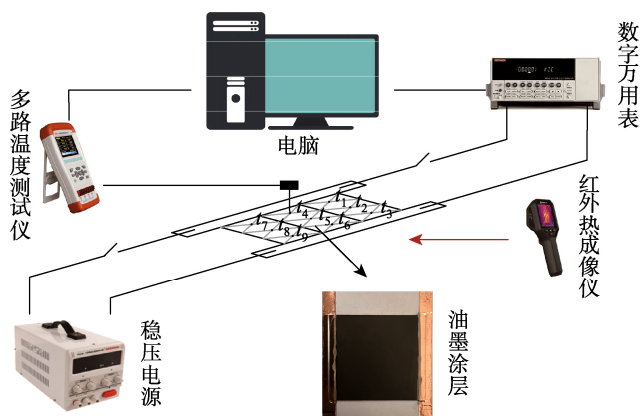
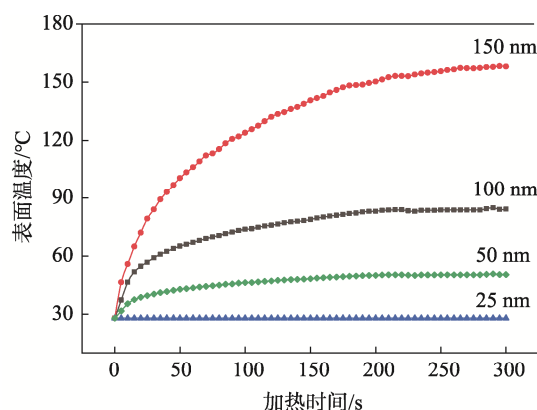


图 1 性能测试装置简图
Fig.1 Sketch of property testing device

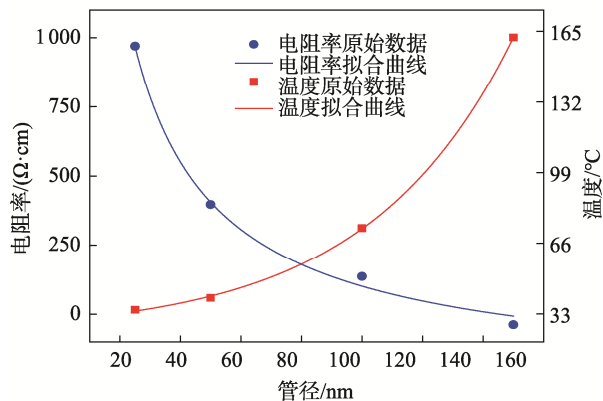
2 结果与分析

2.1 管径对油墨导电性的影响

根据王晨等^[7,16]、张朋等^[17]学者的研究基础及预实验的验证, 固定碳质量分数为 1.5%、水性丙烯酸树脂质量分数为 5.25%, 分别利用管径为 25、50、100、150 nm 的碳纳米管分散液制备出 4 组油墨涂层, 然后测试每组油墨涂层的电阻率。在电极两端接通 10 V 电压后工作 300 s, 涂层温升情况如图 2a 所示; 结合测得的油墨电阻率及工作 300 s 后涂层的温度数据, 分别利用 Allometric1 模型将碳纳米管管径 (x_1) 对油墨涂层电阻率 (y_1) 进行拟合、利用 ExpDec 模型将碳纳米管管径 (x_2) 对油墨涂层温度 (y_2) 进行拟合, 如图 2b 所示。



a 管径对油墨温升情况影响



b 管径对油墨涂层电阻率影响

图 2 碳纳米管管径对油墨性能的影响

Fig.2 Effect of carbon nanotube size on ink property

由表 1 可得, 当油墨碳添加量一定时, 随着制备碳纳米管管径的增加, 油墨涂层的电阻率呈现指数函数形式增加, 接通 10 V 电压工作 300 s 后油墨涂层所达到的温度成幂函数形式下降。2 条曲线的 R^2 分别为 0.996 1 和 0.999 9, 即模型拟合度分别为 99.61% 和 99.99%, 拟合度较高, 模型可用来预测不同管径制备的油墨涂层对电阻率和温度的影响。

表 1 碳纳米管管径对电阻率及温度影响的回归方程
Tab.1 Regression equation of carbon nanotube diameter on resistivity and temperature

因变量	回归方程	R^2
电阻率	$y_1 = 2\,791.78x_1^{-0.89}$	0.996 1
温度	$y_2 = 46.88e^{(-x_2/-47.96)} - 68.28$	0.999 9

由图 2 可得,在油墨涂层中,随着制备碳纳米管原料管径的增加,油墨涂层的电阻率随之增大、导电性变弱。其因为在导电填料的粒径一定的情况下,碳管的管径越大则碳管的长径比越小,在电热膜中相互搭接成为导电网络的能力也越弱。在添加的碳纳米管的质量一定时,随着制备碳纳米管原料管径的减小,单根碳管的体积也随之减小,油墨涂层中所含碳管的数量则随之减少,因此,在涂层中搭接的导电通路的数量也有所减少,使得油墨涂层导电能力变弱,宏观表现为油墨涂层的电阻率增大、导电性变弱。同时随着碳纳米管管径的增加,油墨的温升速率及温升幅度均有明显下降,其中使用管径为 25 nm 碳纳米管制备的油墨温升速率最快,在 10 V 电压下通电 300 s 可达到 158.13 ℃,50 nm 碳纳米管油墨达到 84.13 ℃,100 nm 碳纳米管油墨达到 50.45 ℃,但 150 nm 碳纳米管制备的导电油墨在通电后,油墨温度几乎不发生变化。综上所述,本文选择管径为 25 nm 的碳纳米管作为复合碳系导电油墨的导电填料之一。

2.2 导电填料质量比对油墨涂层导电性的影响

固定碳质量分数为 1.5%、水性丙烯酸树脂质量分数为 5.25%,改变碳纳米管与石墨烯质量比,分别按油墨中碳纳米管与石墨烯质量比为 5 : 0、4 : 1、3 : 2、2 : 3、1 : 4 和 0 : 5 制备一系列电热油墨,测试导电填料质量比对油墨涂层导电性的影响。定义 x_3 为石墨烯在导电填料中的质量分数,利用 ExpDec 模型对测量值 (y_3) 进行非线性拟合,绘制拟合曲线如图 3 所示。

石墨烯在导电填料中的质量分数对涂层电阻率影响模型为:

$$y_3 = 1.35e^{(-x_3/0.16)} - 1.10e^{(-x_3/-0.19)} + 0.20 \quad R^2 = 0.999\,7$$

模型拟合度达 99.97%,拟合精度较高,模型可用于预测不同配比对油墨涂层电阻率的影响。对 6 组配比油墨涂层的电阻率数据进行单因素方差分析,如表 2 所示。

由表 2 可知,均方误差为 0.760, $P < 0.05$, $R = 0.96$,因此,导电填料的比对油墨涂层的电阻率存在显著影响,以导电填料的配比作为因素变量具有科学性和合理性。

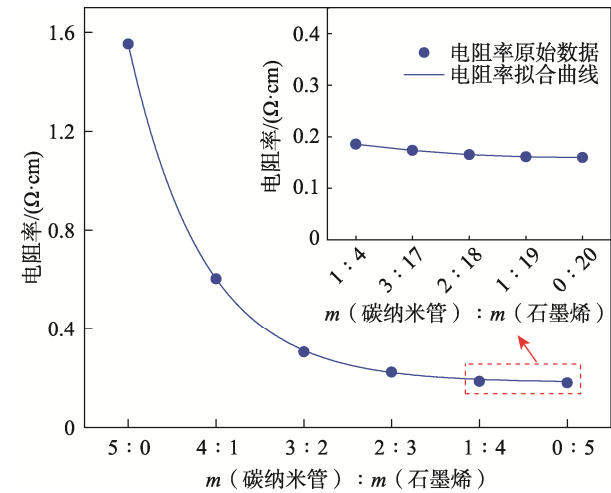


图 3 碳纳米管与石墨烯质量比对油墨电阻率的影响

Fig.3 Effect of carbon nanotube to graphene mass ratio on resistivity of ink

表 2 导电填料质量比单因素方差分析
Tab.2 One-way ANOVA for mass ratio of conductive filler

方差来源	平方和	自由度	均方误差	F 值	P 值
组间	161.366	5	32.273	42.438	<0.001
组内	504.201	383	0.760		
总计	665.567	388			

由图 3 可得,随着石墨烯在导电填料中占比的增加,油墨的电阻率呈现先降低后趋于稳定的趋势。当碳纳米管与石墨烯质量比在 4 : 1 与 5 : 0 之间时,涂层电阻率变化幅度较小。为了进一步确定碳纳米管与石墨烯的最优配比,继续在此区间再次进行细分实验。实验表明,整体上随着石墨烯添加量增多,油墨电阻率呈现小幅度的降低趋势。

随着石墨烯添加量的增加,油墨涂层的电阻率降低。其因为石墨烯是由碳原子填充在蜂窝晶格结构中的二维材料,这种独特的二维结构使得石墨烯的载流子迁移率高于管状碳纳米管,则石墨烯的导电性优于碳纳米管^[18]。当石墨烯与具有较大长径比的碳纳米管复合时,碳纳米管的“桥联作用”^[9]可以更好地连接相邻的石墨烯片层,在油墨内部可以搭建起点-点、点-线、点-面、线-线和线-面多级的三维立体的导电网络,油墨涂层内部导电网络的微观形貌观察如图 4 所示。

由图 4 可以看出,各油墨涂层内部石墨烯和碳纳米管在树脂中分散均匀,均搭建起相应的导电网络。其中相较于图 4c,图 4a、b 中石墨烯片层间碳纳米管含量较多,过多的降低了油墨涂层的导电性能。图 4d

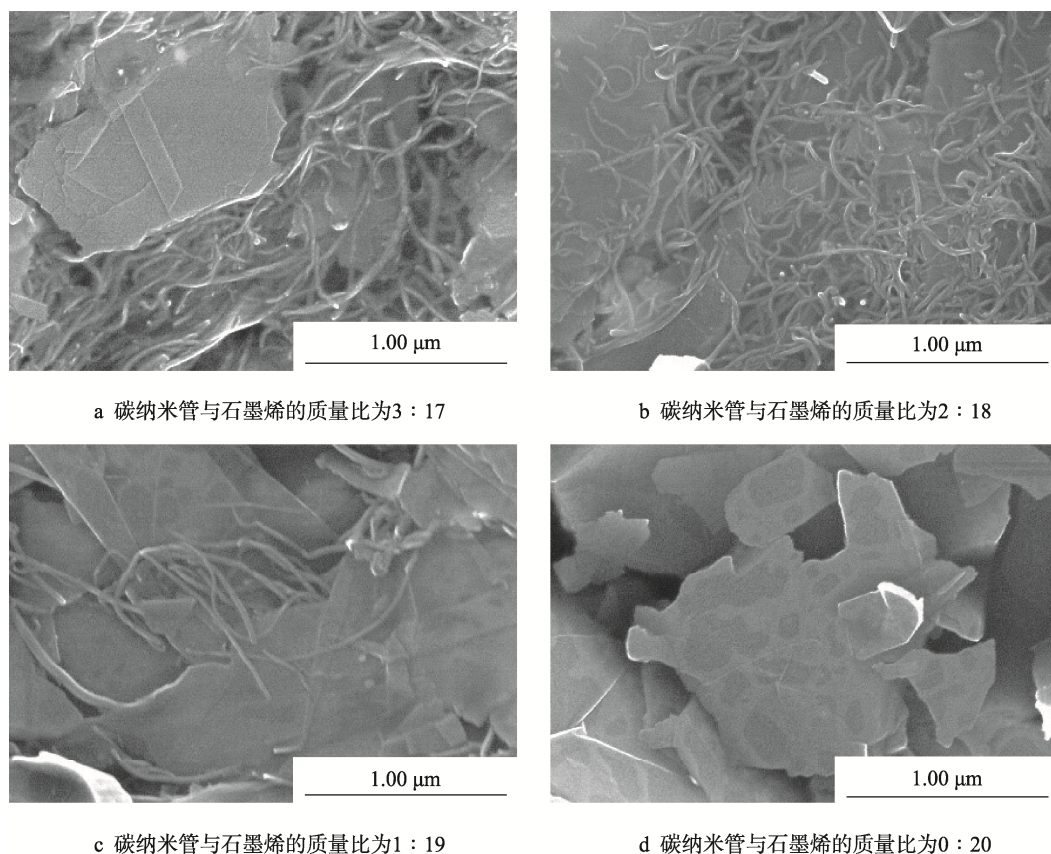


图 4 油墨中导电网络分布的 SEM 图
Fig.4 SEM images of conductive network distribution in ink

中相邻石墨烯之间多以点-面和面-面的形式连接, 没能构建起强大多元的导电网络, 因此微观表明, 当碳纳米管与石墨烯的质量比为 1 : 19 时, 油墨涂层中能够搭建出多元、均匀的三维导电网络, 同时添加的碳纳米管含量又不会对油墨的导电能力造成显著影响。

此外, 电热油墨在不同的使用场景中不乏会产生弯折、扭曲等变形, 油墨涂层受力可能产生褶皱、脱落等现象, 不利于油墨涂层的使用。因此, 油墨附着能力是评价电热膜整体性能的另一个重要因素。本文按照 ASTM D3359 涂层附着力等级标准对部分油墨进行附着力等级测试, 测试结果如表 3 所示。

表 3 油墨附着力等级测试
Tab.3 Grade test of ink adhesion

编号	质量比	附着等级
1 [#]	4 : 16	4B
2 [#]	3 : 17	5B
3 [#]	2 : 18	5B
4 [#]	1 : 19	5B
5 [#]	0 : 20	3B

从表 3 中可得, 在该实验中 5[#]组油墨的附着力较差, 仅达到 3B 等级; 1[#]组油墨的附着力适中, 达到 4B 等级, 2[#]、3[#]、4[#]这 3 组油墨的附着力均较优, 达到 5B 等级。

综合考虑油墨的导电能力、内部导电网络的搭建情况及油墨的附着力, 本文最终确定以碳纳米管与石墨烯的质量比为 1 : 19 作为油墨的复合导电填料的配比, 此时油墨涂层电阻率为 $0.1849 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.3 碳的质量分数对油墨导电性能的影响

固定碳纳米管与石墨烯质量比为 1 : 19、水性丙烯酸树脂质量分数为 5.25%, 以碳质量分数分别为 0%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.25%、1.5%、1.75%、2%、2.25%、2.5%、3% 制备电热油墨。测试油墨电阻率, 利用 ExpDec 模型将碳质量分数 (x_4) 对油墨涂层电阻率 (y_4) 的影响进行非线性拟合, 绘制拟合曲线如图 5 所示。

碳质量分数对油墨涂层电阻率的影响模型为:

$$y_4 = -5.84e^{(-x_4/0.24)} + 6.33e^{(-x_4/0.30)} + 0.16 \quad R^2 = 0.9995$$

模型拟合度达 99.95%, 拟合精度较高, 模型可用于预测碳质量分数对油墨涂层电阻率的影响。对 12 组配比的油墨涂层的电阻率数据进行单因素方差分析, 如表 4 所示。

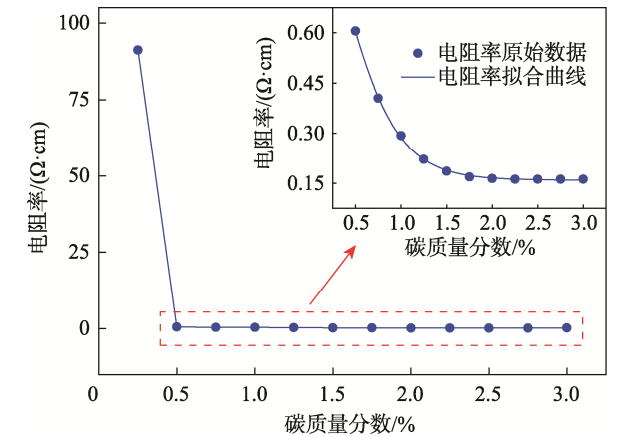


图 5 碳质量分数对油墨方阻的影响
Fig.5 Effect of carbon addition on square resistance of ink

表 4 碳的质量分数单因素方差分析
Tab.4 One-way ANOVA for mass fraction of carbon

方差来源	平方和	自由度	均方误差	F 值	P 值
组间	40 227.954	11	4 469.773	289.207	<0.001
组内	4 080.195	767	15.455		
总计	44 308.149	778			

由表 4 数据表明, 均方误差为 15.455, $P<0.05$, $R=0.95$ 。因此, 碳质量分数对油墨涂层的电阻率存在显著影响, 以碳质量分数为因素变量具有科学性和合理性。

由图 5 可得, 随着碳添加量的增加, 油墨电阻率呈现先逐渐下降后趋于稳定的趋势。当油墨中碳添加量较少时, 石墨烯和碳纳米管周围包覆着水性丙烯酸树脂, 导电填料之间距离较远, 油墨中仅搭建起极少数的导电通路。此时油墨中的导电机理以隧道效应为主, 仅有少量的电子越过势垒较低的丙烯酸树脂后产生微弱的电流, 此时油墨涂层的电阻率较大。

随着碳添加量的增加, 导电填料在树脂内得到均匀的堆积和叠放, 各导电填料之间的距离也逐渐缩短, 油墨涂层中形成较多的导电通路, 多级的三维导电网络也逐步形成。此时, 宏观表现为油墨涂层电阻率逐渐降低。当碳质量分数达到 2.5% 时, 三维导电网络搭建完善, 导电性达到渗流阈值, 油墨涂层电阻率明显降低; 当碳质量分数大于 2.5% 时, 油墨涂层电阻率基本无变化, 说明油墨中导电通路数量增加甚微。综上, 油墨的碳质量分数以 2.5% 为最优, 此时油墨涂层电阻率为 $0.162\ 3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

2.4 成膜厚度对油墨导电性能的影响

固定导电油墨中碳质量分数为 2.5% (碳纳米管质量分数为 0.125%、石墨烯质量分数为 2.375%)、水性丙烯酸树脂质量分数为 5.25%, 改变涂布机对油墨

的涂布量从而制备出不同厚度的电热油墨。测试各油墨涂层的厚度及涂层的电阻率, 利用线性拟合将涂布量对油墨涂层厚度进行拟合, 利用 Gauss 模型将油墨厚度 (x_5) 对油墨电阻率 (y_5) 的影响进行拟合。拟合结果如图 6 所示。

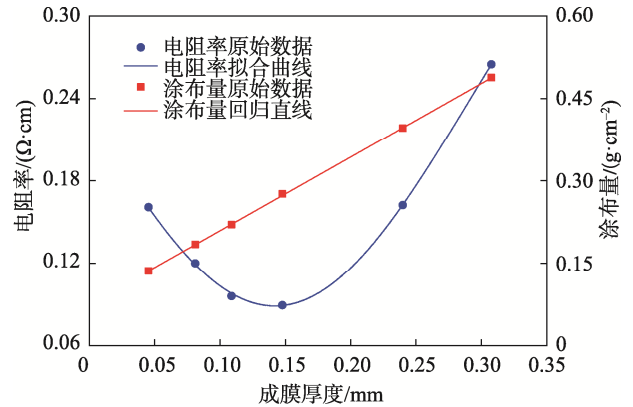


图 6 油墨厚度对油墨电阻率的影响
Fig.6 Effect of ink thickness on ink resistivity

油墨涂层厚度对电阻率的影响为:

$$y_5 = 0.48 - \left[0.15 / (0.30 \times \sqrt{\frac{\pi}{2}}) \right] \cdot e^{[-2 \times (x_5 - 0.14) / 0.30]^2} \quad R^2 = 0.999\ 6$$

模型拟合度为 99.96%, 拟合精度较高, 模型可用来预测油墨厚度对油墨涂层电阻率的影响。对 6 组配比的油墨涂层的电阻率数据进行单因素方差分析, 如表 5 所示。

表 5 油墨厚度单因素方差分析
Tab.5 One-way ANOVA for ink thickness

方差来源	平方和	自由度	均方误差	F 值	P 值
组间	2.784	5	0.556	1 286.394	<0.001
组内	0.08	383	0.066		
总计	2.864	388			

由表 5 数据表明, 均方误差为 0.066, $P<0.05$, $R=0.99$, 因此, 油墨厚度对油墨涂层的电阻率存在显著影响, 以油墨厚度为因素变量具有科学性和合理性。

由图 6 可以看出, 油墨涂层的厚度在 0.05~0.3 mm 内, 随着涂层厚度的增加, 涂层电阻率呈现先下降后上升的趋势。当油墨涂层厚度较薄时, 虽然可以搭建均匀的导电网络, 但是油墨内部导电介质过少, 在油墨中能产生的隧道电流也较少, 宏观表现为电阻率较高。当油墨涂层厚度逐渐升至 0.147 mm 左右时, 油墨内部的导电介质含量逐渐增加, 在油墨内部构建出丰富的导电网络。当油墨涂层厚度进一步增加时, 单

位面积内导电浆料的涂布量过多,烘干所需要的时间随之增长,因此存在涂层表面和底部烘干固化不同步的现象,导致油墨表面微裂纹的产生,破坏了导电网络的搭建,宏观表现为电阻率逐渐升高。综上,当涂布量为 0.276 g/cm^2 、油墨厚度为 0.147 mm 时为最优,此时油墨涂层电阻率为 $0.0893 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.5 不同外接电压对油墨电热性能的影响

固定导电油墨中碳质量分数为 2.5% (纳米管质量分数为 0.125%、石墨烯质量分数为 2.375%)、水性丙烯酸树脂质量分数 5.25%、油墨厚度为 0.147 mm 的条件下制备电热油墨。在油墨两端电极分别接通 1、2、3、4、5 V 电压,通电工作 300 s 分别记录油墨表面温升情况、电流值及温度最高值,如图 7a 所示。分别利用 ExpGrow 模型将油墨涂层工作电压 (x_6) 对功率 (y_6) 的影响进行非线性拟合,利用 Gauss 模型将油墨涂层工作电压 (x_7) 对涂层温升速率 (y_7) 进行非线性拟合,拟合曲线如图 7b 所示。

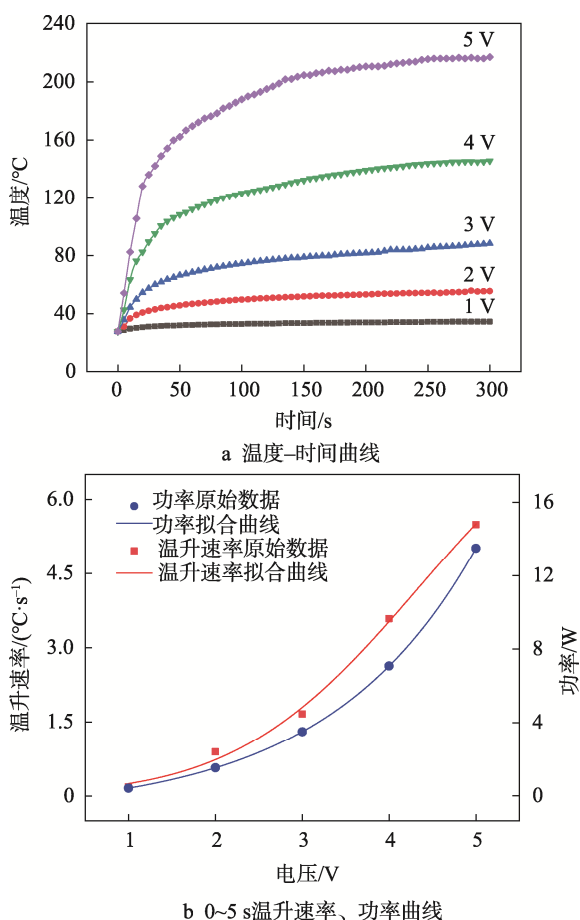


图7 不同外接电压下油墨的工作情况
Fig.7 Ink operation at different external voltage

油墨涂层工作电压对功率的影响为:

$$y_6 = -0.96 + 1.38e^{[(x_6 - 0.10)/1.70]} \quad R^2 = 0.9999$$

油墨涂层工作电压对涂层温升速率的影响为:

$$y_7 = 0.03 + \left[35.69 / (4.13 \times \sqrt{\frac{\pi}{2}}) \right] \cdot$$

$$e^{\left[\frac{-2 \times ((x_7 - 6.4)/4.13)^2}{1} \right]} \quad R^2 = 0.9973$$

模型的拟合度分别为 99.99% 和 99.732%, 拟合精度较高, 模型可用来预测油墨涂层工作电压对功率及温升速度的影响。

由图 7a 可得, 油墨在不同外接电压下均呈现较快的温升速率, 并且油墨表面的温升随外接电压的增大而增加, 在分别外接 1、2、3、4、5 V 通电 300 s 的情况下油墨表面最大温度可分别达到 33.5、55.4、88.3、145.8 和 216.9 °C, 且油墨涂层发热均匀性满足 JG/T 286—2020 要求。如图 7b 可得, 油墨在不同外接电压下, 0~5 s 内油墨表面温升速率及功率均随着电压的增加而增加; 0~5 s 内在分别外接 1、2、3、4、5 V 的情况下油墨表面温升速率分别为 0.182、0.889、1.662、3.586 和 5.489 °C/s, 功率分别为 0.426、1.525、3.509、7.076 和 13.487 W。其原因是当外接电压较小时, 电热膜内部导电网络上的电荷的运动速率也较小, 因此宏观表现为产生电流较小、温升速率较低和电热膜表面温度较低。当外接电压增加时, 导电网络上的电荷的运动速率显著增加, 因此宏观表现为产生电流增大、温升速率加快和油墨表面温度升高。当外接电压增加至 5 V 时, 电流、温升速率和油墨表面温度均达到极大值, 此时, 如果进一步增加外接电压, 油墨涂层则会发生烧毁的可能。

3 结语

1) 实验数据证明, 碳纳米管管径尺寸、碳纳米管与石墨烯二元复合导电填料的配比、油墨的碳质量分数及油墨涂层厚度对油墨涂层的导电性均有显著影响。

2) 由石墨烯、管径尺寸为 25 nm 的多壁碳纳米管为导电填料制备的电热油墨的电热性能极佳。当电热油墨中碳质量分数为 2.5% (纳米管质量分数为 0.125%、石墨烯质量分数为 2.375%)、水性丙烯酸树脂质量分数为 5.25% 时, 导电介质在油墨中分散均匀, 油墨内部搭建起均匀的多级立体导电网络, 油墨具备良好的导电性能和附着力。

3) 在优选配比下, 当油墨涂布量为 0.276 g/cm^2 、油墨厚度为 0.147 mm 时制备得到的电热油墨涂层电阻率为 $0.0893 \Omega \cdot \text{cm}$, 计算得出方阻为 $7.316 \Omega/\text{sq}$, 远优于市售电热油墨方阻 ($360 \Omega/\text{sq}$)。

4) 优选配比与优选厚度的油墨涂层在幅面尺寸为 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 、外接电压为 5 V 的条件下功率为 13.49 W, 通电工作后油墨表面达到 100 °C 仅需 13.723 s, 油墨表面达到 200 °C 仅需 131.774 s, 油墨发热均匀性满足 JG/T 286—2020《低温辐射电热膜》的要求, 电热转换效果优于现有研究的。优选实验参数可指导相关行业, 为行业可持续发展奠定了研究基础。

参考文献:

- [1] SAIDINA D S, EAWWIBOONTHANAKIT N, MARIATTI M, et al. Recent Development of Graphene-Based Ink and Other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 80(8): 1-23
- [2] ZHONG Zhen, GONG Xiu-duan, WANG Long-sheng, et al. A Facile Way for Fabrication of Silver Nanoparticle Decorated Graphene Composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 241: 122344-122344.
- [3] 马晓花, 高智勇, 钱俊. 碳纳米管对碳系导电油墨电热性能的影响[J]. 包装工程, 2022, 43(5): 62-67.
- MA Xiao-hua, GAO Zhi-yong, QIAN Jun. Effect of Carbon Nanotubes on Electrothermal Performance of Carbon-Based Conductive Ink[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(5): 62-67.
- [4] 王旭红, 李小东, 张峻岭, 等. 镓基液态金属导电油墨及其图形化应用[J]. 包装工程, 2022, 43(7): 282-289.
- WANG Xu-hong, LI Xiao-dong, ZHANG Jun-ling, et al. Gallium Based Liquid Metal Conductive Ink and Its Graphic Application[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(7): 282-289.
- [5] XIAO Peng, ZHOU Yi-cong, GAN Liao, et al. Study of Inkjet-Printed Silver Films Based on Nanoparticles and Metal-Organic Decomposition Inks with Different Curing Methods[J]. Micromachines, 2020, 11(7): 677.
- [6] 邓巧云, 施彤, 聂济世, 等. 石墨烯复合导电油墨在包装领域的应用及研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(4): 6-10.
- DENG Qiao-yun, SHI Tong, NIE Ji-shi, et al. Research and Application Progress on RGO Based Composite Conductive Ink in Packaging Field[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(4): 6-10.
- [7] 王晨, 程相林, 赵建宏, 等. 复合炭系电热涂料的制备及电热性能研究[J]. 涂料工业, 2021, 51(11): 32-38.
- WANG Chen, CHENG Xiang-lin, ZHAO Jian-hong, et al. Preparation and Properties of Composite Carbon-Based Electrothermal Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2021, 51(11): 32-38.
- [8] 葛铁军, 谢天齐, 李瑞雄. 不同分子量的聚乙烯吡咯烷酮对碳晶分散性的影响[J]. 化工新型材料, 2022, 50(8): 166-170.
- GE Tie-jun, XIE Tian-qi, LI Rui-xiong. Influence of PVP with Different Molecular Weight on Carbon Crystal Dispersion[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(8): 166-170.
- [9] JEONG Y G, AN J. Effects of Mixed Carbon Filler Composition on Electric Heating Behavior of Thermally-Cured Epoxy-Based Composite Films[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 56: 1-7.
- [10] ARAPOV K, ABBEL R, DE WITH G, et al. Inkjet Printing of Graphene[J]. Faraday Discussions, 2014, 173: 323-336.
- [11] 张团慧, 范萌琦, 王晋, 等. 导电材料的分类及其研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(10): 22-24.
- ZHANG Tuan-hui, FAN Meng-qi, WANG Jin, et al. Classification and Research Progress of Conductive Materials[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(10): 22-24.
- [12] VIVENTI J, KIM D H, VIGELAND L, et al. Flexible, Foldable, Actively Multiplexed, High-Density Electrode Array for Mapping Brain Activity in Vivo[J]. Nature Neuroscience, 2011, 14(12): 1599-1605.
- [13] XU C, FIES M, WILLENBACHER N. Impact of Wall Slip on Screen Printing of Front-Side Silver Pastes for Silicon Solar Cells[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2016, 99: 1-7.
- [14] SILVA A I S, SANTOS V F C, LIMA N B D, et al. Substantial Luminescence Enhancement in Ternary Europium Complexes by Coordination of Different Ionic Ligands[J]. RSC Advances, 2016, 6(93): 90934-90943.
- [15] KARIM N, ZHANG M, AFROJ S, et al. Graphene-Based Surface Heater for De-Icing Applications[J]. RSC Advances, 2018, 8(30): 16815-16823.
- [16] 王晨. 复合炭系电热涂料的制备及性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021: 30-34.
- WANG Chen. Preparation and Properties of Composite Carbon-based Electrothermal Coating[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021: 30-34.
- [17] 张朋, 刘舒, 魏志凯, 等. 纳米碳材料水性电热涂料的制备与性能研究[J]. 涂料工业, 2017, 47(4): 23-28.
- ZHANG Peng, LIU Shu, WEI Zhi-kai, et al. Preparation and Properties of Nano Carbon Waterborne Electric Heating Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2017, 47(4): 23-28.
- [18] 刘勇志, 王勇, 王聪伟, 等. 石墨烯应用于锂硫电池的研究进展[J]. 新型炭材料, 2020, 35(1): 1-11.
- LIU Yong-zhi, WANG Yong, WANG Cong-wei, et al. Recent Advances in Graphene Materials Used in Li-S Batteries[J]. New Carbon Materials, 2020, 35(1): 1-11.