



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106967335 B

(45)授权公告日 2020.10.09

(21)申请号 201710166601.3

C09D 11/102(2014.01)

(22)申请日 2017.03.20

C09D 11/106(2014.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H05B 3/14(2006.01)

申请公布号 CN 106967335 A

H05B 3/16(2006.01)

(43)申请公布日 2017.07.21

(56)对比文件

(73)专利权人 北京旭碳新材料科技有限公司

CN 106366884 A,2017.02.01

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号1区689楼1198

GB 2526591 A,2015.12.02

CN 1188127 A,1998.07.22

CN 106366884 A,2017.02.01

(72)发明人 李青 孙金梅 李赫然 王忠辉

审查员 贺丽娜

(74)专利代理机构 北京鼎佳达知识产权代理事

务所(普通合伙) 11348

代理人 王伟锋 刘铁生

(51)Int.Cl.

C09D 11/52(2014.01)

C09D 11/107(2014.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

水性石墨烯导电油墨、电加热结构、装置及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种水性石墨烯导电油墨、电加热结构、装置及其制备方法,属于导电油墨领域,所述的水性石墨烯导电油墨以质量百分比计包括如下组分:石墨烯:0.09%-6.40%,水:8.10%-63.36%,研磨介质:3.00%-24.00%,导电粒子:1.50%-24.00%,第二助剂:3.00%-8.00%,树脂粘结剂:10.00%-50.00%,第一助剂:5.00%-20.00%;所述的第一助剂包括分散剂和消泡剂;所述的水性石墨烯导电油墨的pH值为8-10,粘度为3000~30000mPa·S,方阻为100~5000Ω。本发明水性石墨烯导电油墨具有良好的导电性和长期稳定性。

1. 一种水性石墨烯导电油墨,其特征在于,所述的水性石墨烯导电油墨以质量百分比计包括如下组分:石墨烯:0.09%~6.40%,水:8.10%~63.36%,研磨介质:3.00%~24.00%,导电粒子:1.50%~24.00%,第二助剂:3.00%~8.00%,树脂粘结剂:10.00%~50.00%,第一助剂:5.00%~20.00%;

所述的第一助剂包括分散剂、消泡剂、成膜剂、流平剂和偶联剂;

所述的第二助剂包括分散剂、润湿剂和消泡剂;

所述的水性石墨烯导电油墨的pH值为8~10,粘度为3000~30000mPa·S,方阻为100~5000Ω;

所述的导电粒子为球形导电粒子和棒状导电粒子按照质量比为3~5:1混合得到。

2. 根据权利要求1所述的水性石墨烯导电油墨,其特征在于,

所述的导电粒子包括炭黑、导电氧化锌和导电钛白粉中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的水性石墨烯导电油墨,其特征在于,所述的树脂粘结剂为经胺化处理过的树脂粘结剂。

4. 根据权利要求1所述的水性石墨烯导电油墨,其特征在于,所述的树脂粘结剂为丙烯酸树脂水分散体、水性聚氨酯分散体和苯丙乳液中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的水性石墨烯导电油墨,其特征在于,所述的分散剂为聚羧酸铵盐类分散剂、聚硅氧烷类分散剂、聚羧酸钠盐类分散剂、共聚物类分散剂和磺酸盐类分散剂中的至少一种;所述消泡剂为有机硅类消泡剂和聚醚类消泡剂中的至少一种;所述成膜剂为醇酯类和/或醇醚类;所述流平剂为丙烯酸类、有机硅类和氟碳化合物类中的至少一种;所述偶联剂为硅烷偶联剂和/或钛酸酯偶联剂;所述润湿剂为有机硅类表面助剂。

6. 根据权利要求1所述的水性石墨烯导电油墨,其特征在于,所述的水性石墨烯导电油墨的pH值为8.5~9.5。

7. 一种电加热结构,其特征在于,所述的电加热结构由下到上依次包括绝缘基体、水性石墨烯导电油墨发热层、电极和绝缘保护膜;所述的水性石墨烯导电油墨发热层由权利要求1~6任一项所述的水性石墨烯导电油墨印刷到所述的绝缘基体上经干燥成膜得到。

8. 根据权利要求7所述的电加热结构,其特征在于,所述的水性石墨烯导电油墨发热层以质量百分比计,包括如下组分:树脂13%~74%,石墨烯0.3~5%,导电粒子1.5~24%,助剂5.3~28%;所述的助剂包括第一助剂和第二助剂。

9. 一种电加热装置,其特征在于,所述的电加热装置包括权利要求7或8所述的电加热结构。

10. 根据权利要求9所述的电加热装置,其特征在于,所述电加热装置包括石墨烯发热墙、石墨烯发热管道、石墨烯电热壁画、石墨烯发热地板和石墨烯电热垫。

水性石墨烯导电油墨、电加热结构、装置及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及导电油墨领域,具体涉及一种水性石墨烯导电油墨、电加热结构、装置及其制备方法。

背景技术

[0002] 导电油墨是在油墨配方中添加了具有导电性能的金属或非金属材料作为导电功能单元,从而使其具有一定导电能力的功能性油墨,在加热元件、薄膜开关、太阳能电池和集成电路等领域有重要的应用。一般作为导电填料的金属有银粉、铜粉、镍粉等,非金属导电材料以碳系为主,有石墨、炭黑、碳纤维等。与金属系导电油墨相比,碳系导电油墨的电阻值较大,但成本低廉、性价比高、性能稳定,也是电加热领域最常用的导电油墨。目前市场上用于电加热领域的电热膜/板的发热介质为油性碳油墨,以炭黑或石墨为导电填料,存在环境污染、电阻大、附着力差、电性能衰减等问题,大大限制了其应用范围和使用寿命。

[0003] 石墨烯是一种由碳原子组成的单层片状结构的新材料,具有极高的电子迁移率和导电性,可作为优质导电功能单元,应用于新型导电油墨的制备,具有广阔的前景。

[0004] 目前的石墨烯导电油墨中石墨烯片层与片层之间互相影响导致其导电性能不能达到要求,同时还存在性能不稳定的缺陷。

发明内容

[0005] 本发明实施例提供一种水性石墨烯导电油墨、电加热结构、装置及其制备方法,通过加入导电粒子来减少石墨烯层与层之间的影响,进而提高导电油墨的导线性能和稳定性。

[0006] 第一方面,本发明实施例提供一种水性石墨烯导电油墨,所述的水性石墨烯导电油墨以质量百分比计包括如下组分:石墨烯:0.09%-6.40%,水:8.10%-63.36%,研磨介质:3.00%-24.00%,导电粒子:1.50%-24.00%,第二助剂:3.00%-8.00%,树脂粘结剂:10.00%-50.00%,第一助剂:5.00%-20.00%;

[0007] 所述的第一助剂包括分散剂和消泡剂;

[0008] 所述的水性石墨烯导电油墨的pH值为8-10,粘度为3000~30000mPa·S,方阻为100~5000Ω。

[0009] 进一步的,所述的导电粒子包括导电炭黑、炭黑、导电氧化锌和导电钛白粉中的至少一种。

[0010] 进一步的,所述的导电粒子为球形导电粒子和棒状导电粒子按照质量比为3-5:1混合得到。

[0011] 进一步的,所述的第二助剂包括润湿剂、分散剂和消泡剂中的至少一种。

[0012] 进一步的,所述的树脂粘结剂为经胺化处理过的树脂粘结剂。

[0013] 进一步的,所述的树脂粘结剂为丙烯酸树脂乳液、丙烯酸树脂水分散体、丙烯酸树脂水溶液、水性聚氨酯分散体和苯丙乳液中的至少一种。

[0014] 进一步的,所述的第一助剂还包括pH调节剂、成膜剂、流平剂、增稠剂、偶联剂和润湿剂中的至少一种。

[0015] 进一步的,所述的分散剂为高分子聚合物、聚羧酸铵盐类分散剂、聚硅氧烷类分散剂、聚羧酸钠盐类分散剂、共聚物类分散剂和磺酸盐类分散剂中的至少一种;所述消泡剂为聚硅氧烷类消泡剂、有机硅类消泡剂、硅油类消泡剂和聚醚类消泡剂中的至少一种;所述pH调节剂为胺类中和剂和/或碱性物质,其中,所述胺类中和剂可以为N,N-二甲基乙醇胺和/或三乙醇胺,所述碱性物质可以为氨水和/或氢氧化钠;所述成膜剂为醇酯类和/或醇醚类;所述增稠剂为聚氨酯类共聚物、纤维素类和二氧化硅中的至少一种;所述流平剂为丙烯酸类、有机硅类和氟碳化合物类中的至少一种;所述偶联剂为硅烷偶联剂和/或钛酸酯偶联剂;所述润湿剂为有机硅类表面助剂。

[0016] 进一步的,所述的水性石墨烯导电油墨的pH值为8.5~9.5。

[0017] 第二方面,本发明实施例提供一种水性石墨烯导电油墨的制备方法,包括以下步骤:

[0018] (1) 将所述的研磨介质、水基石墨烯浆料和第一助剂混匀得到第一混合物;

[0019] (2) 将所述的导电粒子与第一混合物混合,分散搅拌均匀,得到第二混合物;

[0020] (3) 将所述的第二混合物研磨至其中的固形物粒径小于5 μm ,过滤得到石墨烯导电黑浆;

[0021] (4) 将石墨烯导电黑浆、树脂粘结剂和第一助剂分散搅拌均匀后得到水性石墨烯导电油墨。

[0022] 进一步的,步骤(1)中,所述分散搅拌的条件包括:搅拌速率为1000-2000rpm,搅拌时间为0.5-2h;步骤(2)中,所述分散搅拌的条件包括:搅拌速率为1000-2000rpm,搅拌时间为1-2h;步骤(3)中,所述研磨的条件包括:搅拌速率为1500-3000rpm,研磨时间为3-18h,研磨所用氧化锆珠的粒径范围为0.2~2.0 μm ;步骤(4)中所述分散搅拌的条件包括:搅拌速率为500-1500rpm,搅拌时间为1-4h。

[0023] 第三方面,本发明实施例提供一种电加热结构,所述的电加热结构由下到上依次包括绝缘基体、水性石墨烯导电油墨发热层、电极和绝缘保护膜。

[0024] 进一步的,所述的水性石墨烯导电油墨发热层由权利要求1-9任一项所述的水性石墨烯导电油墨印刷到所述的绝缘基体上经干造成膜得到。

[0025] 进一步的,所述的水性石墨烯导电油墨发热层以质量百分比计,包括如下组分树脂13%~74%,石墨烯0.3~5%,导电粒子1.5~24%,助剂5.3~28%;所述的助剂包括第一助剂和第二助剂。

[0026] 第四方面,本发明实施例提供一种电加热装置,所述的电加热装置包括上述的电加热结构。

[0027] 进一步的,所示都额电加热装置包括石墨烯发热墙、石墨烯发热管道、石墨烯电热壁画、石墨烯电暖器、石墨烯发热地板和石墨烯电热垫。

[0028] 借由上述方案,本发明具有如下有益效果:

[0029] 本发明的水性石墨烯导电油墨,通过添加导电粒子来弥补石墨烯缺陷带来的性能影响,该水性石墨烯导电油墨墨层干燥后,导电粒子与石墨烯形成稳定的导电网络结构,石墨烯片层表面的SP²碳原子层可以与导电粒子紧密接触,接触效率很高,同时避免了石墨烯

层与层之间在外力的作用下出现的断层,增加了导电网络通路的数量,完善导电网络结构,提高了该水性石墨烯导电油墨的导电性能和长期稳定性。

[0030] 本发明的水性石墨烯导电油墨,通过对树脂粘结剂的胺化处理、基材润湿和电晕处理,降低表面张力,从而大大提高了水性石墨烯导电油墨的附着力,大大提高了其使用性能。

[0031] 克服了碳油墨污染环境、电阻大、附着力差、电性能衰减等问题,弥补解决制备石墨烯过程中的缺陷带来的电性能的影响。

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细描述,但不作为对本发明的限定。

[0033] 一种水性石墨烯导电油墨,所述的水性石墨烯导电油墨以质量百分比计包括如下组分:石墨烯:0.09%-6.40%,水:8.10%-63.36%,研磨介质:3.00%-24.00%,导电粒子:1.50%-24.00%,第二助剂:3.00%-8.00%,树脂粘结剂:10.00%-50.00%,第一助剂:5.00%-20.00%;

[0034] 所述的第一助剂包括分散剂和消泡剂;

[0035] 所述的水性石墨烯导电油墨的pH值为8-10,粘度为3000~30000mPa·S,方阻为100~5000Ω。细度≤20μm,附着力为0~1级,印刷适应性优异。

[0036] 作为优选,所述的导电粒子包括导电炭黑、炭黑、导电氧化锌和导电钛白粉中的至少一种。

[0037] 所述的导电粒子为球形导电粒子和棒状导电粒子按照质量比为3-5:1混合得到。

[0038] 这里要说明的是:选用球形导电粒子和棒状导电粒子按照一定的质量比(3-5:1)的混合,棒状氧化锌可以在石墨烯层与层之间形成骨架,防止球形接触的相对滑动,使石墨烯层与层之间的接触更加牢固;并且棒状氧化锌可以连接多层石墨烯,使层与层之间的接触更加稳定;但是棒状导电粒子的比例不能太大,否则会增大层与层之间的电阻,而球形导电粒子与棒状导电粒子配合使用,使得在保证石墨烯层之间的接触的稳定性的同时,还能保证导电性能。

[0039] 作为优选,所述的第二助剂包括润湿剂、分散剂和消泡剂中的至少一种。

[0040] 作为优选,所述的树脂粘结剂为经胺化处理过的树脂粘结剂。

[0041] 作为优选,所述的树脂粘结剂为丙烯酸树脂乳液、丙烯酸树脂水分散体、丙烯酸树脂水溶液、水性聚氨酯分散体和苯丙乳液中的至少一种。这里要说明的是,当所述的树脂粘结剂为两种或两种以上时,所选定的任意两种树脂粘结剂的质量百分比没有具体限定。

[0042] 作为优选,所述的第一助剂还包括pH调节剂、成膜剂、流平剂、增稠剂、偶联剂和润湿剂中的至少一种。

[0043] 作为优选,所述的分散剂为高分子聚合物、聚羧酸铵盐类分散剂、聚硅氧烷类分散剂、聚羧酸钠盐类分散剂、共聚物类分散剂和磺酸盐类分散剂中的至少一种;

[0044] 这里要说明的是:具体的,所述高分子聚合物类分散剂可以为购自维波斯新材料公司的分散剂,型号为4900;所述的聚羧酸铵盐类分散剂可以为购自圣诺普科公司的分散剂,型号为SN-5027;所述的共聚物类分散剂可以为购自迪高公司和毕克化学的分散剂,型号为Dego-752W、Dego-760W、BYK190。当所述的分散剂为两种或两种以上时,所选定的任意

两种分散剂的质量百分比没有具体限定。

[0045] 所述消泡剂为聚硅氧烷类消泡剂、有机硅类消泡剂、硅油类消泡剂和聚醚类消泡剂中的至少一种；

[0046] 这里要说明的是：所述消泡剂优选为聚硅氧烷类消泡剂，具体地，可以为购自迪高公司和毕克化学的消泡剂，型号为Dego-901W、BYK-024、BYK-028。

[0047] 所述pH调节剂为胺类中和剂和/或碱性物质，其中，所述胺类中和剂可以为N,N-二甲基乙醇胺和/或三乙醇胺；所述碱性物质可以为氨水和/或氢氧化钠；

[0048] 这里要说明的是：具体地，所述pH调节剂可以为购自海明斯公司的名称为胺中和剂DMAE；所述pH调节剂的含量没有具体限定，只要将所述水性石墨烯导电油墨的pH值控制在上述范围即可。

[0049] 所述成膜剂为醇酯类和/或醇醚类；这里要说明的是：具体地，所述醇酯类可以为十二碳醇酯，所述醇醚类可以为乙二醇丁醚和/或丙二醇苯醚；

[0050] 所述增稠剂为聚氨酯类共聚物、纤维素类和二氧化硅中的至少一种；

[0051] 这里要说明的是：所述增稠剂可为购自罗门哈斯公司的名称为聚氨酯类共聚物增稠剂，型号为RM-8W，也可以为羟乙基纤维素醚，型号为250HBR。所述增稠剂的含量没有具体限定，只要将所述水性石墨烯导电油墨的粘度控制在上述范围即可。

[0052] 所述流平剂为丙烯酸类、有机硅类和氟碳化合物类中的至少一种；

[0053] 具体地，所述的流平剂可为购自毕克化学的流平剂，型号为BYK-381、BYK-340。

[0054] 所述偶联剂为硅烷偶联剂和/或钛酸酯偶联剂；其中，优选偶联剂为硅烷偶联剂，具体地，可以为KH-550。

[0055] 所述润湿剂为有机硅类表面助剂。具体地，所述的润湿剂可以为购自毕克化学的有机硅表面助剂，型号为BYK-349。

[0056] 这里要说明的是：所述分散剂、消泡剂、pH调节剂、成膜剂、流平剂、增稠剂、偶联剂和润湿剂各自的含量没有具体限定，可以为本领域技术人员的常规选择。

[0057] 作为优选，所述的水性石墨烯导电油墨的pH值为8.5~9.5。

[0058] 一种水性石墨烯导电油墨的制备方法，包括以下步骤：

[0059] (1) 按照上述的质量百分比称取石墨烯、水、研磨介质、导电粒子、第二助剂、树脂粘结剂、第一助剂；

[0060] (2) 将所述的研磨介质、水基石墨烯浆料和第一助剂混匀得到第一混合物；

[0061] (3) 将所述的导电粒子与第一混合物混合，分散搅拌均匀，得到第二混合物；

[0062] (4) 将所述的第二混合物研磨至其中的固形物粒径小于5 μm ，过滤得到石墨烯导电黑浆。

[0063] (5) 将石墨烯导电黑浆、树脂粘结剂和第一助剂分散搅拌均匀后得到水性石墨烯导电油墨。

[0064] 作为优选，步骤(2)中，所述分散搅拌的条件包括：搅拌速率为1000-2000rpm，搅拌时间为0.5-2h；步骤(3)中，所述分散搅拌的条件包括：搅拌速率为1000-2000rpm，搅拌时间为1-2h；步骤(4)中，所述研磨的条件包括：搅拌速率为1500-3000rpm，研磨时间为3-18h，研磨所用氧化锆珠的粒径范围为0.2~2.0 μm ；步骤(5)中所述分散搅拌的条件包括：搅拌速率为500-1500rpm，搅拌时间为1-4h。

[0065] 一种电加热结构,所述的电加热结构由下到上依次包括绝缘基体、水性石墨烯导电油墨发热层、电极和绝缘保护膜。

[0066] 作为优选,所述的水性石墨烯导电油墨发热层由上述的水性石墨烯导电油墨印刷到所述的绝缘基体上经干造成膜得到。

[0067] 这里要说明的是:本发明中采用的绝缘基体经过基材润湿和电晕处理。

[0068] 作为优选,所述的水性石墨烯导电油墨发热层以质量百分比计,包括如下组分树脂13%~74%,石墨烯0.3~5%,导电粒子1.5~24%,助剂5.3~28%;所述的助剂包括第一助剂和第二助剂。

[0069] 一种电加热装置,所述的电加热装置包括上述的电加热结构。

[0070] 上述的电加热装置为将水性石墨烯导电油墨通过印刷在一定的绝缘基材上,热压复合形成石墨烯发热膜或石墨烯电热板,进而通过产品设计制备石墨烯电热壁画、石墨烯电暖器、石墨烯发热地板、石墨烯电热垫等产品,应用于家庭、公共建筑等建筑物采暖、农业培育、管道保温、地面融雪装置、远红外保健理疗等领域。

[0071] 这里要说明的是:关于导电油墨的性能参数可通过如下方式测定:将水性石墨烯导电油墨涂覆在玻璃基板上,使其干膜厚度为25 μm ,待其干燥后,将样品放置在测试仪操作台,操作探针台压下探针,接通电流,选择方阻类别进行测试;

[0072] 粘度参数通过美国Brookfield旋转粘度计进行测试;

[0073] 附着力参数通过GB 1720-89《漆膜附着力测定法》测得;

[0074] 电性能稳定性参数通过在一定温度下,放置一定时间后的方阻变化率来判定,具体测试方法如下:

[0075] 将水性石墨烯导电油墨涂覆在玻璃基板上,使其干膜厚度为25 μm ,待其干燥后,通过RTS-9双电测四探针测试仪测试其方阻,记录初始方阻 R_{\square} ;然后将样品放置在80 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中,烘烤360h后,再次测试样品方阻,记录最终方阻 R_{\square}' ,则计算方阻变化率 $R_{\square}\% = (R_{\square}' - R_{\square}) / R_{\square}$ 。

[0076] 印刷适应性参数通过将水性石墨烯导电油墨丝网印刷或凹版印刷在一定基材上,考察其外观,印刷品是否清晰来判定。

[0077] 本发明中所提到的水基石墨烯浆料为石墨烯和表面活性剂的分散液,其中,表面活性剂的质量百分含量不高于1%,溶剂为水。

[0078] 下面是具体实施例:

[0079] 实施例1

[0080] 本实施例用来说明采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨。

[0081] (1) 将100g水性丙烯酸树脂、700g水基石墨烯浆料(固形物质量百分含量3%,其中含有表面活性剂3.5g),10g分散剂SN-5027,20g分散剂760W,5g润湿剂BYK-349,15g消泡剂901W加入研磨罐中,在1000rpm转速下分散搅拌2h,然后加150g的球形导电炭黑,在1500rpm转速下分散搅拌2h;然后将0.8~1.0 μm 氧化锆珠加入到步骤(1)混合物中,研磨至粒径小于5 μm ,出料得到石墨烯导电黑浆;

[0082] (2) 将500g石墨烯导电黑浆、400g水性丙烯酸树脂乳液、20g分散剂BYK190、15g消泡剂BYK-024,40g成膜剂、15g流平剂、10g偶联剂KH550加入到分散罐中,在1000rpm转速下分散搅拌3h,同时加入pH调节剂DMAE和增稠剂RM8W,调节pH值为9,粘度为10000 $\text{mPa} \cdot \text{S}$ 。出

料既得水性石墨烯导电油墨Ink1；

[0083] 结果将上述制备的Ink1分别涂覆在马口铁板、玻璃板上,同时将其丝网印刷在PET膜上,其中,干膜厚度均为25 μm ;

[0084] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0085] 实施例2

[0086] 本实施例用来说明采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨。

[0087] (1) 将150g水性丙烯酸树脂、600g水基石墨烯浆料(固形物质量百分含量5%,其中含有表面活性剂6g),10g分散剂SN-5027,20g分散剂760W,5g润湿剂BYK-349,15g消泡剂901W加入研磨罐中,在1000rpm转速下分散搅拌2h,然后加200g的棒状氧化锌,在1500rpm转速下分散搅拌2h;然后将0.8~1.0 μm 氧化锆珠加入到步骤(1)混合物中,研磨至粒径小于5 μm ,出料得到石墨烯导电黑浆;

[0088] (2) 将600g石墨烯导电黑浆、300g水性丙烯酸树脂乳液、20g分散剂BYK190、15g消泡剂BYK-024,40g成膜剂、15g流平剂、10g偶联剂KH550加入到分散罐中,在1000rpm转速下分散搅拌3h,同时加入pH调节剂DMAE和增稠剂RM8W,调节pH值为9,粘度为15000 $\text{mPa}\cdot\text{S}$ 。出料既得水性石墨烯导电油墨Ink2;

[0089] 结果将上述制备的Ink2分别涂覆在马口铁板、玻璃板上,同时将其丝网印刷在PET膜上,其中,干膜厚度均为25 μm ;

[0090] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0091] 实施例3

[0092] 本实施例用来说明采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨。

[0093] (1) 将250g水性丙烯酸树脂、450g水基石墨烯浆料(固形物质量百分含量8%,其中含有表面活性剂4.2g),10g分散剂SN-5027,20g分散剂760W,5g润湿剂BYK-349,15g消泡剂901W加入研磨罐中,在1000rpm转速下分散搅拌2h,然后加,250g的球形导电钛白粉,在1500rpm转速下分散搅拌2h;然后将0.8~1.0 μm 氧化锆珠加入到步骤(1)混合物中,研磨至粒径小于5 μm ,出料得到石墨烯导电黑浆;

[0094] (2) 将700g石墨烯导电黑浆、200g水性丙烯酸树脂乳液、20g分散剂BYK190、15g消泡剂BYK-024,40g成膜剂、15g流平剂、10g偶联剂KH550加入到分散罐中,在1000rpm转速下分散搅拌3h,同时加入pH调节剂DMAE和增稠剂RM8W,调节pH值为9,粘度为25000 $\text{mPa}\cdot\text{S}$ 。出料既得水性石墨烯导电油墨Ink3;

[0095] 结果将上述制备的Ink3分别涂覆在马口铁板、玻璃板上,同时将其丝网印刷在PET膜上,其中,干膜厚度均为25 μm ;

[0096] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0097] 实施例4

[0098] 本实施例用来说明采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨。

[0099] 按照实施例1中(1)的方法制备石墨烯导电黑浆,按照实施例2中(2)的方法制备水性石墨烯导电油墨,即Ink4。

[0100] 结果将上述制备的Ink4分别涂覆在马口铁板、玻璃板上,同时将其丝网印刷在PET膜上,其中,干膜厚度均为25 μ m;

[0101] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0102] 实施例5

[0103] 本实施例用来说明采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨。

[0104] 按照实施例1中(1)的方法制备石墨烯导电黑浆,按照实施例3中(2)的方法制备水性石墨烯导电油墨,即Ink5。

[0105] 结果将上述制备的Ink5分别涂覆在马口铁板、玻璃板上,同时将其丝网印刷在PET膜上,其中,干膜厚度均为25 μ m;

[0106] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0107] 实施例6

[0108] 本实施例用来说明采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨。

[0109] 按照实施例2中(1)的方法制备石墨烯导电黑浆,按照实施例1中(2)的方法制备水性石墨烯导电油墨,即Ink6。

[0110] 结果将上述制备的Ink6分别涂覆在马口铁板、玻璃板上,同时将其丝网印刷在PET膜上,其中,干膜厚度均为25 μ m;

[0111] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0112] 实施例7

[0113] 本实施例用来说明采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨。

[0114] 按照实施例2中(1)的方法制备石墨烯导电黑浆,按照实施例3中(2)的方法制备水性石墨烯导电油墨,即Ink7。

[0115] 结果将上述制备的Ink7分别涂覆在马口铁板、玻璃板上,同时将其丝网印刷在PET膜上,其中,干膜厚度均为25 μ m;

[0116] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0117] 实施例8

[0118] 本实施例用来说明采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨。

[0119] 按照实施例3中(1)的方法制备石墨烯导电黑浆,按照实施例1中(2)的方法制备水性石墨烯导电油墨,即Ink8。

[0120] 结果将上述制备的Ink8分别涂覆在马口铁板、玻璃板上,同时将其丝网印刷在PET膜上,其中,干膜厚度均为25 μ m;

[0121] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0122] 实施例9

[0123] 本实施例用来说明采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨。

[0124] 按照实施例3中(1)的方法制备石墨烯导电黑浆,按照实施例2中(2)的方法制备水

性石墨烯导电油墨,即Ink9。

[0125] 结果将上述制备的Ink9分别涂覆在马口铁板、玻璃板上,同时将其丝网印刷在PET膜上,其中,干膜厚度均为25 μm ;

[0126] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0127] 实施例10

[0128] 本实施例与实施例1的不同之处在于本实施例选用的导电粒子为球形导电炭黑120g与棒状氧化锌30g均匀混合得到的。

[0129] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0130] 实施例11

[0131] 与实施例2的不同之处在于,本实施例采用的导电粒子为球形导电钛白粉150g和棒状氧化锌50g的混合物。

[0132] 然后测试涂覆在玻璃板上的干膜的方阻和电性能的稳定性,涂覆在马口铁板上干膜的附着力,测试水性石墨烯导电油墨样品的粘度和印刷适应性,如表1所示。

[0133] 实施例10和11选用球形导电粒子和棒状导电粒子按照一定的质量比(3-5:1)的混合,棒状氧化锌可以在石墨烯层与层之间形成骨架,防止球形接触的相对滑动,使石墨烯层与层之间的接触更加牢固;并且棒状氧化锌可以连接多层石墨烯,使层与层之间的接触更加稳定;但是棒状导电粒子的比例不能太大,否则会增大层与层之间的电阻,而球形导电粒子与棒状导电粒子配合使用,使得在保证石墨烯层之间的接触的稳定性的同时,还能保证导电性能。

[0134] 这里要说明的是:石墨烯导电墨层(导电油墨涂覆干燥后,有部分成分挥发掉)由石墨烯、导电粒子、树脂、助剂(包括第一助剂和第二助剂)组成,其含量如下:树脂13%~74%,石墨烯0.3~5%,导电粒子1.5~24%,助剂5.3~28%。体积电阻率:0.001~0.09 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。表1是实施例1-9水性石墨烯导电油墨性能参数表,导电油墨的性能参数如表1所示。

[0135] 表1水性石墨烯导电油墨性能参数表

[0136]

性能指标	方阻 /Ω	粘度 /mPa·S	附着力 /级	方阻变化率 /%	印刷适应性
实施例 1	3834	10000	1	0.19	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 2	835	15000	1	0.05	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 3	130	25000	1	0.17	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 4	2435	15000	1	0.16	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 5	970	25000	1	0.19	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 6	1034	10000	1	0.04	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 7	546	25000	1	0.18	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 8	769	10000	1	0.16	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 9	312	15000	1	0.17	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 10	552	15000	0	0.08	优异, 印刷品细腻、清晰
实施例 11	469	20000	0	0.04	优异, 印刷品细腻、清晰

[0137] 上述实施例的导电油墨的法向全反射率为0.88左右, 剥离力为3.0N左右。

[0138] 从上述实施例1-11的测试结果可以看出: 采用本发明的方法制备的水性石墨烯导电油墨附着力优异, 方阻和粘度可调, 最重要的是在80度长期烘烤360h后电阻变化微乎其微, 其中可能有测量误差引起电阻变化的原因所在。采用本发明方法制备的水性石墨烯导电油墨, 通过添加导电粒子与石墨烯形成稳定的导电网络结构, 石墨烯片层表面的SP²碳原子层可以与导电粒子紧密接触, 表现出最高的接触效率, 同时避免了石墨烯层与层之间在外力的作用下出现的断层, 增加了导电网络通路的数量, 完善导电网络结构, 表1的测试数据表明了该水性石墨烯导电油墨的导电性的长期稳定性优异。

[0139] 由实施例10和11的测定结果可以看出, 采用球形导电粒子和棒状导电粒子混合使用, 导电油墨的性能明显优于单纯采用球形或棒状导电粒子的油墨, 可以知道, 球形和棒状导电粒子之间还有一定的协同作用, 增加了导电油墨的稳定性和导电性能, 而且附着力也有了一定的提升。

[0140] 采用本发明的方法制备水性石墨烯导电油墨印刷适应性优异, 印刷品细腻、清晰, 且采用水性树脂, 环保无污染, 为该水性石墨烯导电油墨制备石墨烯发热膜或石墨烯电热板, 进而通过产品设计制备石墨烯电热壁画、石墨烯电暖器、石墨烯发热地板、石墨烯电热垫等产品, 应用于家庭、公共建筑等建筑物采暖、农业培育、管道保温、地面融雪装置、远红外保健理疗等领域提供了理论基础及实践基础。

[0141] 由上述水性石墨烯导电油墨制备的石墨烯电热膜/板可根据不同应用场景设计调节其性能参数, 其中表面发热温度为35~100℃可调, 功率密度150~2000W可调; 其工作寿命≥30000h, 升温速度快, 1~3min即可达到设计的表面温度。

[0142] 这里要说明的是: 一般将水性石墨烯导电油墨丝网印刷或凹版印刷在绝缘基体上, 形成均匀的导电发热膜层, 其膜层厚度为10μm~50μm。绝缘基体可以使聚酯薄膜、环氧

树脂玻璃纤维板或聚酰亚胺膜,其厚度为0.1~20mm。电极可以是银电极和/或铜电极,用于接通电源。绝缘保护膜可以是涂有胶粘剂的聚酯薄膜、涂有胶粘剂的聚酰亚胺膜或环氧树脂玻璃纤维板。

[0143] 将方阻为500 Ω 、粘度为4000~6000mPa·S、附着力为1级、细度 $\leq 15\mu\text{m}$ 的水性石墨烯导电油墨采用凹版印刷的方式印刷在PET膜,形成厚度为15 μm 的水性石墨烯导电油墨发热墨层,经120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥后,在两侧印刷银电极,经120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘烤,银电极干燥后,在其上方覆铜电极,然后与涂有胶粘剂的聚酯薄膜在80 $^{\circ}\text{C}$ 热压复合后形成石墨烯电热膜。性能测试结果如表2所示(1组)。

[0144] 将方阻分别为200 Ω 、500 Ω 、1000 Ω ,粘度为15000~20000mPa·S、附着力为1级、细度 $\leq 15\mu\text{m}$ 的水性石墨烯导电油墨根据功率设定按一定比例进行混合,采用丝网印刷的方式印刷在环氧树脂玻璃纤维板上,形成厚度为15 μm 的水性石墨烯导电油墨发热墨层,经120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥后,在其上方覆铜电极,然后与环氧树脂玻璃纤维板在300 $^{\circ}\text{C}$ 温度下热压复合后形成石墨烯电热板。性能测试结果如表2所示(2组)。

[0145] 石墨烯电热膜和石墨烯电热板接通电源后,迅速升温,达到设计的表面温度,同时触发自身产生远红外线,将热量以远红外热能辐射的形式送入空间,使人体和物体感受到温暖,自然均匀的升高室内温度。通过产品设计应用于制备石墨烯电热壁画、石墨烯电暖器、石墨烯发热地板、石墨烯电热垫等产品。石墨烯电热膜和石墨烯电热板以及应用石墨电热产品可广泛应用于家庭、公共建筑等建筑物采暖、农业培育、管道保温、地面融雪装置、远红外保健理疗等领域。

[0146] 表2

性能指标	工作温度 / $^{\circ}\text{C}$	温度不均匀度 / $^{\circ}\text{C}$	升温时间 /min	功率密度 / W/m^2	工作寿命 /h	功率变化率(300V, 360h) /%
1组	40	3	1	220	>30000	-0.89
2组	80	5	1	900	>30000	+1.5

[0148] 从上述测试结果可以看出:采用本发明的方法制备的石墨烯电热膜和石墨烯电热板,温差小,升温快,使用寿命长,功率变化小,基本无衰减。表2的测试数据表明了该石墨烯电热膜和石墨烯电热板的性能优异。

[0149] 采用本发明的方法制备石墨烯电热膜和石墨烯电热板发热均匀,温差小,使用寿命长,电性能稳定,功率基本无衰减,该石墨烯电热膜和石墨烯电热板接通电源后,迅速升温,达到设计的表面温度,同时触发自身产生远红外线,将热量以远红外热能辐射的形式送入空间,使人体和物体感受到温暖,自然均匀的升高室内温度。通过产品设计应用于制备石墨烯电热壁画、石墨烯电暖器、石墨烯发热地板、石墨烯电热垫等产品。为石墨烯电热膜和石墨烯电热板以及应用石墨电热产品广泛应用于家庭、公共建筑等建筑物采暖、农业培育、管道保温、地面融雪装置、远红外保健理疗等领域提供了理论基础及实践基础。

[0150] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这

些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0151] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0152] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

[0153] 以上实施例仅为本发明的示例性实施例,不用于限制本发明,本发明的保护范围由权利要求书限定。本领域技术人员可以在本发明的实质和保护范围内,对本发明做出各种修改或等同替换,这种修改或等同替换也应视为落在本发明的保护范围内。