



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104053256 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201410206950. X

CN 102270524 A, 2011. 12. 07,

(22) 申请日 2014. 05. 14

US 2010247870 A1, 2010. 09. 30,

(73) 专利权人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路 350 号

CN 102173133 A, 2011. 09. 07,

孙旭, 黄英, 王雷, 丁晓, 王艳丽. 基于银纳米线的柔性透明导电薄膜的研究. 《材料开发与应用》. 2013, 第 28 卷 (第 6 期),

(72) 发明人 季书林 叶长辉 何微微 王可
冉云霞

审查员 杨娇

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理
有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.

H05B 3/12(2006. 01)

H05B 3/16(2006. 01)

H05B 3/20(2006. 01)

H05B 3/84(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103762014 A, 2014. 04. 30,

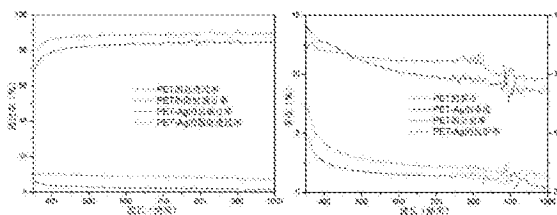
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

基于银纳米线透明导电薄膜的加热器及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于银纳米线透明导电薄膜的加热器及其制备方法,该加热器结构简单、加热均匀、耐腐蚀,包括透明衬底、透明导电薄膜、导电电极和保护层,应用于除雾玻璃、热致变色衬底和传感器衬底等。该加热器制备方法包括衬底亲水化处理、透明导电薄膜制备、导电电极制备和保护层制备。本发明以低温液相法合成的银纳米线为原料,以非真空、非高温的制膜工艺涂覆透明导电薄膜,采用工艺成熟且商业化的导电聚合物改进薄膜的加热均匀性,通过液相涂覆廉价的有机聚合物获得薄层保护膜。该加热器结构简单、原料低廉,制备工艺条件要求低、便于规模化生产。



1. 一种基于银纳米线透明导电薄膜的加热器,其特征在于,包括:

透明衬底:衬底在可见光区平均透过率不低于 50%,包括平面的和曲面的衬底,也包括刚性的衬底和柔性的衬底,刚性的衬底为玻璃或陶瓷,柔性的衬底为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚二甲基硅氧烷、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯中的一种,衬底厚度依据加热器热响应快慢在 0.05 mm- 20 mm 范围内选取;

透明导电薄膜:薄膜由银纳米线网格组成导电通道,填充导电聚合物为聚乙撑二氧噻吩、聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯、聚双炔中的一种或几种,使导电、加热更均匀,银纳米线薄膜面电阻依据厚度在 $0.5 \Omega/\text{square} - 500 \Omega/\text{square}$ 范围内选取,透过率介于 60%-95%;

导电电极:在透明导电薄膜两端制备线电极连接金属导线,包括用蒸发、溅射或粘附的方法制备的金、银或铝电极;

保护层:为防止薄膜在日常环境中腐蚀、老化,在薄膜上制备一层纳米尺度的透明保护层,包括用聚乙烯醇或硅胶制备的透明保护层;

所述基于银纳米线透明导电薄膜的加热器的制备方法,包括以下步骤:

(1) 衬底亲水化处理

将依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 20-30 分钟的各种衬底放入紫外臭氧清洗机,经过 $30^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$ 臭氧轰击 5-60 分钟得到亲水表面;

(2) 透明导电薄膜制备:

银纳米线胶体制备:将多元醇法合成的银纳米线超声分散在乙醇和异丙醇的混合液中,体积比为 0.5-2,浓度为 2-20 mg/mL;

银纳米线前驱薄膜涂覆:利用刮涂、喷涂或旋涂在衬底上涂覆银纳米线前驱薄膜;

银纳米线薄膜制备:刚性衬底热处理成膜,柔性衬底层压成膜;

银纳米线薄膜清洗:将制备有银纳米线薄膜的衬底放入去离子水中浸泡 2-3 分钟,再放入乙醇中浸泡 10-15 秒钟后自然晾干;

有机导电层填充:利用刮涂、喷涂或旋涂向银纳米线薄膜中填充聚乙撑二氧噻吩、聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯、聚双炔中的一种或几种作为有机导电层;

(3) 导电电极制备

利用掩板遮盖透明导电薄膜,只留出两侧蒸镀或溅射金属电极,或者直接用导电胶连接电极引线,实现引线与透明导电薄膜的导通;

(4) 保护层制备包括:

利用刮涂、喷涂或旋涂在衬底上涂覆一层纳米尺度的聚乙烯醇或硅胶透明保护层,即得到银纳米线透明导电薄膜加热器。

2. 根据权利要求 1 所述的基于银纳米线透明导电薄膜的加热器,其特征在于,所述刚性衬底热处理成膜,是指将刚性衬底放在加热板上 $180-200^{\circ}\text{C}$ 加热 20-30 分钟后自然降温成膜;所述柔性衬底层压成膜,是指将涂覆有银纳米线的柔性衬底盖上另一块没有亲水化处理的柔性衬底,将上下覆盖的两块柔性衬底放入层压机中,施加 10-40MPa 的压强,维持 0-5 分钟后从层压机内取出成膜。

基于银纳米线透明导电薄膜的加热器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种透明加热器及其应用,尤其涉及一种可作为除雾玻璃、液晶显示器、可视反应器、冰箱和制冷柜视窗、热致变色仪、高灵敏传感器等器件加热衬底的银纳米线透明导电薄膜加热器及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来随着科技的迅猛发展,人们对智能化的追求越来越普遍,例如行驶的汽车可以快速给玻璃除雾、冰箱和制冷柜视窗可以自动除雾、观赏用鱼缸可以自动给水升温、窗户玻璃可以自动变换颜色等等。实现这些智能化要求需要一种透明加热器,即基于透明导电薄膜的电加热器。传统的透明加热器一般采用金属氧化物透明导电薄膜,如发明专利 CN1068695A 使用化学气相沉积或者磁控溅射的 In、Sn、Sb、Al 等元素掺杂的氧化铟、氧化锡和氧化锡透明导电薄膜,实用新型专利 CN2256201Y 使用喷雾气相沉积的金属氧化物透明导电薄膜,美国发明专利 US4952783 使用真空沉积的氧化锡、氧化铟锡透明导电薄膜,美国发明专利 US4970376 使用高真空磁控溅射的氧化铟锡透明导电薄膜,美国发明专利 US5057667 使用化学气相沉积或者磁控溅射的氟掺杂氧化锡透明导电薄膜,美国发明专利 US5448037、US5493102、US5750267 和 US5911899 使用分子束外延、化学气相沉积或者磁控溅射的氧化铟锡与超薄金属复合透明导电薄膜,美国发明专利 US5886763 和 US6089751 使用 ITO 透明导电薄膜。这些加热器的透明导电薄膜组件制备工艺复杂、成本高、不适合在曲面衬底上制备;特别地,这些薄膜由金属氧化物颗粒组成,脆性大、弯折易断,不具有弯曲导电性,无法应用于柔性器件中。因此,研发工艺简单、廉价,并且能够在柔性器件中应用的透明加热器显得尤为迫切。最近,基于银纳米线的透明导电薄膜引起了广泛关注,首先银是导电性最好的金属,其次纳米线具有良好的韧性,由银纳米线搭建的网格结构薄膜在导电的同时保证了可见光的透过,制备在柔性衬底上的薄膜在弯折时仍具有良好的导电性。更为重要的是,银纳米线和薄膜制备简单,银纳米线可由多元醇法简易、低成本、批量合成,利用刮涂、喷涂、悬涂等方法可以把分散良好的银纳米线胶体涂覆在具有曲面的刚性或者柔性衬底上,方法简便,利于规模化生产。目前关于银纳米线透明导电薄膜加热器只有零星报道,报道中采用银纳米线与合成工艺复杂的碳纳米管、石墨烯、硅酸盐片状纳米盘的混合物或者未保护的裸露银纳米线制备透明导电薄膜,而利用结构简单的银纳米线透明导电薄膜构筑均匀加热、并有效防止腐蚀的加热器尚无报道,也无专利保护。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种结构简单的银纳米线透明导电薄膜加热器及其制备方法,可以解决目前透明加热器工艺复杂、受热不均、易腐蚀的问题。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用技术方案如下:

[0005] 一种基于银纳米线透明导电薄膜的加热器,包括:

[0006] 透明衬底:衬底在可将光区平均透过率不低于 50%,包括平面的和曲面的衬底,

也包括刚性的衬底如玻璃、陶瓷等,和柔性的衬底如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚二甲基硅氧烷、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯等,衬底厚度依据加热器热响应快慢在 0.05mm-20mm 范围内可选;

[0007] 透明导电薄膜:薄膜由银纳米线网格组成导电通道,填充导电聚合物如聚乙撑二氧噻吩、聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯和聚双炔等使导电、加热更均匀,银纳米线薄膜面电阻依据厚度在 $0.5 \Omega/\text{square}$ - $500 \Omega/\text{square}$ 范围内可选,透过率介于 60% -95%;

[0008] 导电电极:在透明导电薄膜两端制备线电极连接金属导线,包括蒸发、溅射、粘附等方法制备的金、银、铝等电极;

[0009] 保护层:为防止薄膜在日常环境中腐蚀、老化,在薄膜上制备一层纳米尺度的透明保护层,如聚乙烯醇、硅胶等。

[0010] 本发明基于银纳米线透明导电薄膜的加热器的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 衬底亲水化处理

[0012] 将依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 20-30 分钟的各种衬底放入紫外臭氧清洗机,经过 30°C - 120°C 臭氧轰击 5-60 分钟得到亲水表面;

[0013] (2) 透明导电薄膜制备:

[0014] 银纳米线胶体制备:将多元醇法合成的银纳米线超声分散在乙醇和异丙醇的混合液中,体积比为 0.5-2,浓度为 2-20mg/mL;

[0015] 银纳米线前驱薄膜涂覆:利用刮涂、喷涂、旋涂等技术衬底上涂覆银纳米线前驱薄膜;

[0016] 银纳米线薄膜制备:刚性衬底热处理成膜,柔性衬底层压成膜;

[0017] 银纳米线薄膜清洗:将制备有银纳米线薄膜的衬底放入去离子水中浸泡 2-3 分钟,再放入乙醇中浸泡 10-15 秒钟后自然晾干;

[0018] 有机导电层填充:利用刮涂、喷涂、旋涂等技术向银纳米线薄膜中填充聚乙撑二氧噻吩、聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯等有机导电层;

[0019] (3) 导电电极制备

[0020] 利用掩板遮盖透明导电薄膜,只留出两侧蒸镀、溅射金属电极,或者直接用导电胶连接电极引线,实现引线透明导电薄膜的导通;

[0021] (4) 保护层制备包括:

[0022] 利用刮涂、喷涂、旋涂等成膜技术在衬底上涂覆一层纳米尺度的聚乙烯醇、硅胶等透明保护层,即得到银纳米线透明导电薄膜加热器。

[0023] 所述刚性衬底热处理成膜,是指将刚性衬底放在加热板上 180°C - 200°C 加热 20-30 分钟后自然降温成膜;所述柔性衬底层压成膜,是指将涂覆有银纳米线的柔性衬底盖上另一块没有亲水化处理的柔性衬底,将上下覆盖的两块柔性衬底放入层压机中,施加 10-40MPa 的压强,维持 0-5 分钟后从层压机内取出成膜。

[0024] 本发明有益效果:

[0025] (1) 本发明以低温液相法合成的银纳米线作为原料,相对于真空、高温法制备的金属氧化物,大大降低了材料成本;以刮涂、喷涂等简单工艺制膜,可以在曲面和柔性衬底上制备,大大拓宽了加热器的应用空间。

[0026] (2) 本发明采用导电性最好的银作为加热组件,相对于金属氧化物、碳纳米管、石墨烯等材料,减小了输入电压,提高了热响应率,利于低功耗、高灵敏器件中的应用。

[0027] (3) 本发明利用商业化的导电聚合物改进加热器温度分布均匀性,利用廉价的透明聚合物制备薄层保护膜,在保证加热器性能和稳定性的同时,大大简化了制备工艺。

[0028] (4) 本发明选择不同比热的衬底材料和不同的衬底厚度,精确地调控了加热器的响应速率,满足不同热响应速率的应用要求。

[0029] (5) 本发明加热器结构简单,制备速度快、效率高,利于规模化。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域的普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他附图。

[0031] 图 1 为本发明实施例提供的方法制得的银纳米线透明导电薄膜加热器的透过率、雾度和反射率,左图为透过率,右图为雾度和反射率;

[0032] 图 2 为本发明实施例提供的方法制得的银纳米线透明导电薄膜加热器随衬底厚度、输入电压变化的热响应曲线,左图为在 1mm 厚度衬底上的慢响应,右图为在 0.15mm 厚度衬底上的快响应;

[0033] 图 3 为本发明实施例提供的方法制得的银纳米线透明导电薄膜加热器的视觉与红外图像,左图为视觉图像,右图为红外图像,加热区域完全重叠;

[0034] 图 4 为本发明实施例提供的方法制得的银纳米线透明导电薄膜加热器的温度稳定性曲线;

[0035] 图 5 为本发明实施例提供的方法制得的银纳米线透明导电薄膜加热器用作快速热响应衬底的响应曲线;

[0036] 图 6 为本发明实施例提供的方法制得的银纳米线透明导电薄膜加热器用作除雾玻璃的视觉图像,左图为通电加热前的模糊图像,右图为通电加热后的清晰图像;

[0037] 图 7 为本发明实施例提供的方法制得的银纳米线透明导电薄膜加热器用作热致变色衬底的透过率响应曲线。

具体实施方式

[0038] 下面结合具体实施例对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0039] 实施例 1

[0040] 本实施例提供一种基于银纳米线透明导电薄膜的 1mm 厚玻璃加热器及其制备方法,并将加热器用作除雾玻璃,步骤如下:

[0041] (1) 玻璃衬底的亲水化处理:将 50mm×60mm 大小、1mm 厚的玻璃依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 30 分钟,干燥后放入紫外臭氧清洗机,在 60℃处理 20 分钟,使表面亲

水。

[0042] (2) 透明导电薄膜制备 :将多元醇法合成的银纳米线超声分散在乙醇和异丙醇 (体积比 1:1) 混合液中,浓度为 10mg/mL。取分散液 1mL 滴加在表面亲水的玻璃上,利用刮刀将液体均匀涂覆于玻璃表面,刮刀与玻璃距离 50 μ m,待干燥后重复此步骤。将玻璃放在加热板上 200 $^{\circ}$ C 加热 20 分钟后自然降温。将已经降温的玻璃放入去离子水中浸泡 3 分钟,再放入乙醇中浸泡 10 秒钟后自然晾干。再用旋涂仪在涂覆有银纳米线的玻璃上面旋涂两层 PEDOT 溶液 (PEDOT :异丙醇 = 1:4, 体积比) (转速 2000rpm, 旋涂时间 30 秒),在加热板上 120 $^{\circ}$ C 加热 5 分钟。

[0043] (3) 导电线电极制备 :在涂覆有透明导电薄膜的玻璃长度方向两侧,将导电铜线通过导电银胶与薄膜导通,电极线宽 3 ~ 5mm。

[0044] (4) 保护层制备 :按照 PVA :水 = 3:100 的质量比配置 PVA 水溶液,在玻璃上面旋涂极薄层 PVA (转速 3000rpm, 旋涂时间 60 秒),在加热板上 100 $^{\circ}$ C 加热 5 分钟。

[0045] (5) 加热器热响应性能测试与除雾应用 :通过加热器两侧电极引线输入恒定电压,同时记录温度随时间的曲线。加热器温度由红外测温仪读取。除雾应用时将加热器放入冰箱中形成水雾,从冰箱取出后输入 6V 恒定电压,对比 40 秒后玻璃的透明度。

[0046] 实施例 2

[0047] 本实施例提供一种基于银纳米线透明导电薄膜的 0.2mm 厚 PET 加热器及其制备方法,并将加热器用作热致变色衬底,步骤如下 :

[0048] (1) PET 衬底的亲水化处理 :将 50mm \times 60mm 大小、0.2mm 厚的 PET 依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 30 分钟,干燥后放入紫外臭氧清洗机,在 60 $^{\circ}$ C 处理 20 分钟,使表面亲水。

[0049] (2) 透明导电薄膜制备 :将多元醇法合成的银纳米线超声分散在乙醇和异丙醇 (体积比 1:1) 混合液中,浓度为 10mg/mL。取分散液 1mL 滴加在表面亲水的 PET 上,利用刮刀将液体均匀涂覆于 PET 表面,刮刀与 PET 距离 50 μ m,待干燥后重复此步骤。在涂覆有银纳米线的 PET 上面盖上另一块没有亲水化处理的 PET,将上下覆盖的两块 PET 放入层压机中,施加 10 ~ 40MPa 的压强,维持 0 ~ 5 分钟后从层压机内取出,去掉上面的干净 PET,将涂覆有银纳米线的 PET 放入去离子水中浸泡 3 分钟,再放入乙醇中浸泡 10 秒钟后自然晾干。再用旋涂仪在涂覆有银纳米线的 PET 上面旋涂两层 PEDOT 溶液 (PEDOT :异丙醇 = 1:4, 体积比) (转速 2000rpm, 旋涂时间 30 秒),在加热板上 120 $^{\circ}$ C 加热 5 分钟。

[0050] (3) 导电线电极制备 :在涂覆有透明导电薄膜的 PET 长度方向两侧,将导电铜线通过导电银胶与薄膜导通,电极线宽 3 ~ 5mm。

[0051] (4) 保护层制备 :按照 PVA :水 = 3:100 的质量比配置 PVA 水溶液,在 PET 上面旋涂极薄层 PVA (转速 3000rpm, 旋涂时间 60 秒),在加热板上 100 $^{\circ}$ C 加热 5 分钟。

[0052] (5) 加热器热响应性能测试与热致变色应用 :通过加热器两侧电极引线输入恒定电压,同时记录温度随时间的曲线。加热器温度由红外测温仪读取。热致变色应用时在加热器上面涂覆一层热致变色材料 (M 相 V02),给加热器输入 6V 恒定电压,对比 PET 在无电压输入和 6V 恒定电压下的透过率。

[0053] 实施例 3

[0054] 本实施例提供一种基于银纳米线透明导电薄膜的 0.15mm 厚玻璃加热器及其制备

方法,并将加热器用作快速热响应衬底,步骤如下:

[0055] (1) 玻璃衬底的亲水化处理:将50mm×60mm大小、0.15mm厚的玻璃依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗30分钟,干燥后放入紫外臭氧清洗机,在60℃处理20分钟,使表面亲水。

[0056] (2) 透明导电薄膜制备:将多元醇法合成的银纳米线超声分散在乙醇和异丙醇(体积比1:1)混合液中,浓度为10mg/mL。取分散液1mL滴加在表面亲水的玻璃上,利用刮刀将液体均匀涂覆于玻璃表面,刮刀与玻璃距离50μm,待干燥后重复此步骤。将玻璃放在加热板上200℃加热20分钟后自然降温。将已经降温的玻璃放入去离子水中浸泡3分钟,再放入乙醇中浸泡10秒钟后自然晾干。再用旋涂仪在涂覆有银纳米线的玻璃上面旋涂两层PEDOT溶液(PEDOT:异丙醇=1:4,体积比)(转速2000rpm,旋涂时间30秒),在加热板上120℃加热5分钟。

[0057] (3) 导电线电极制备:在涂覆有透明导电薄膜的玻璃长度方向两侧,将导电铜线通过导电银胶与薄膜导通,电极线宽3~5mm。

[0058] (4) 保护层制备:按照PVA:水=3:100的质量比配置PVA水溶液,在玻璃上面旋涂极薄层PVA(转速3000rpm,旋涂时间60秒),在加热板上100℃加热5分钟。

[0059] (5) 加热器热响应性能测试:通过加热器两侧电极引线输入恒定电压,同时记录温度随时间的曲线。加热器温度由红外测温仪读取。快速热响应应用(如液晶显示、高灵敏传感器加热衬底)时,以25秒周期输入、断开恒定电压,观察温度的周期变化。

[0060] 对上述方法制得的银纳米线透明导电薄膜加热器通过透过率测试、热响应测试,分析加热器的透明性和加热服役性能。其中透过率测试证明所制备的加热器具有高透过率(>80%,如果使用更透明衬底可达90%,见图1中的左图)、低的雾度和反射率(见图1中的右图),非常适合在汽车后视镜、液晶显示等器件中应用。热响应测试证明加热器具有低的工作电压,并可以通过电压精确调控温度(见图2),非常适合在低功耗器件中应用。红外图像显示加热器温度分布均匀(见图3,左图为视觉图像,右图为红外图像,加热区域完全重叠),加热-冷却循环测试显示加热器具有优异的稳定性(见图4)。快速加热-冷却测试证实加热器具有快速热响应速率(见图5),且响应速率可以通过衬底厚度调节(见图2,左图为在1mm厚度衬底上的慢响应,右图为在0.15mm厚度衬底上的快响应),满足不同响应速率器件的应用要求。除雾测试证明加热器可作为有效的除雾玻璃(见图6,左图为通电加热前的模糊图像,右图为通电加热后的清晰图像),热致变色测试证明加热器可作为良好的热致变色衬底(见图7)。

[0061] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

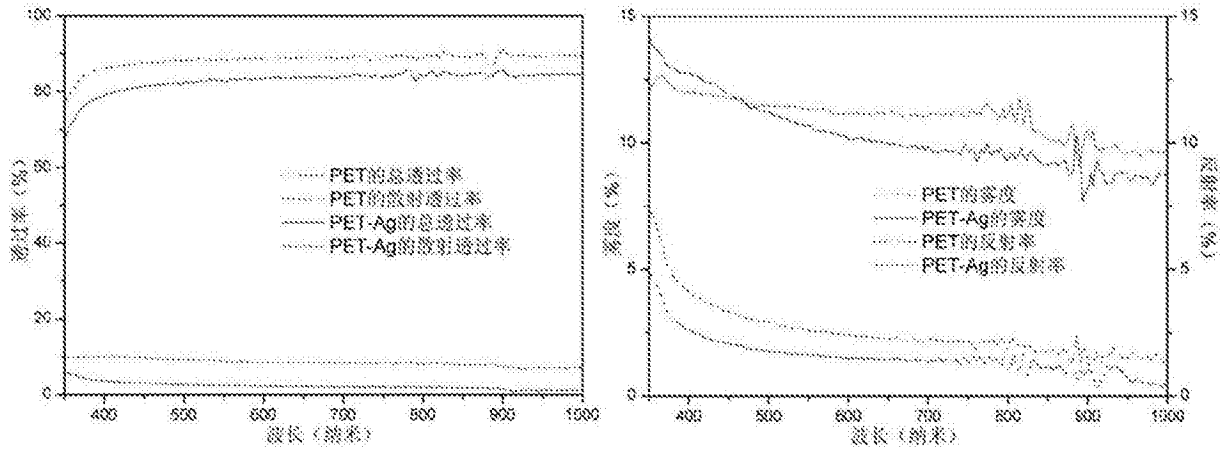


图 1

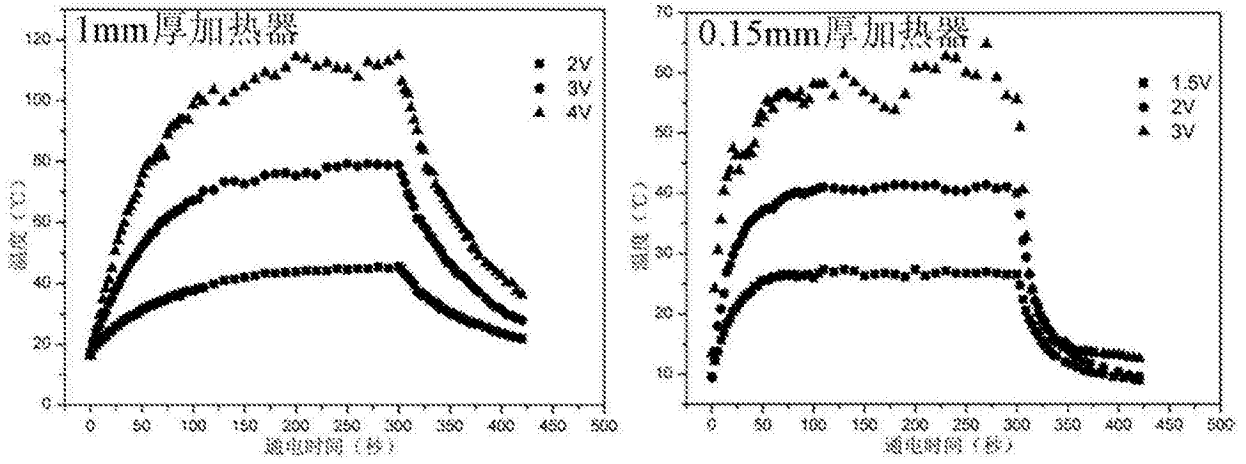


图 2

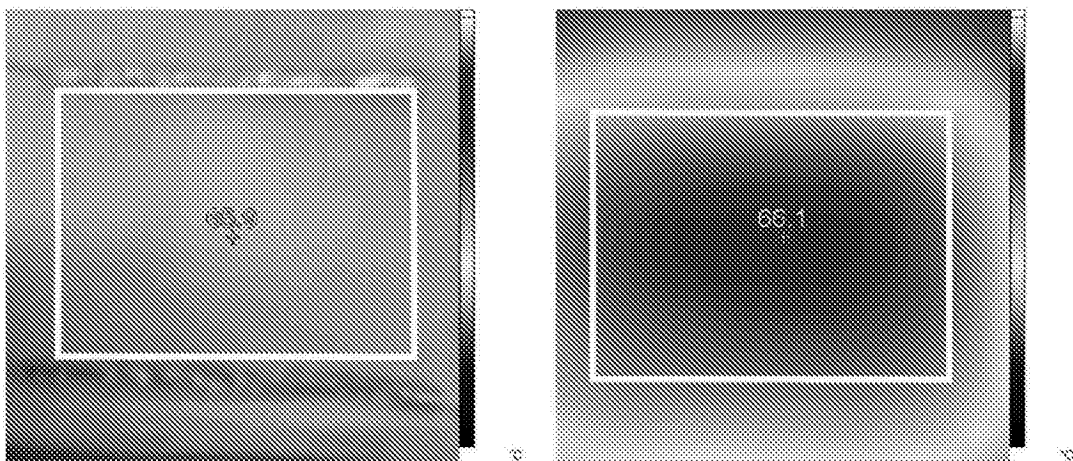


图 3

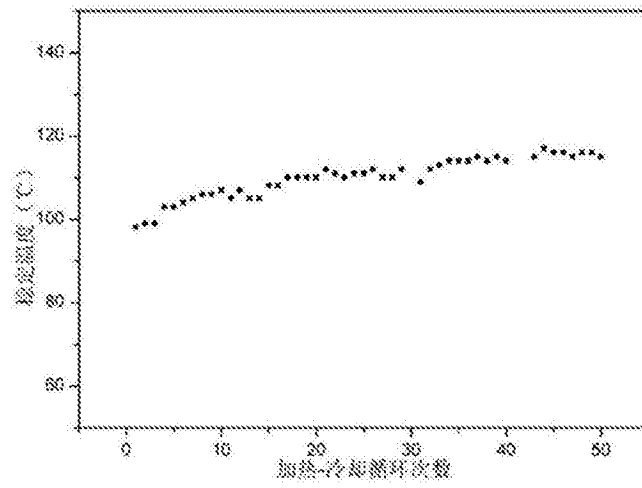


图 4

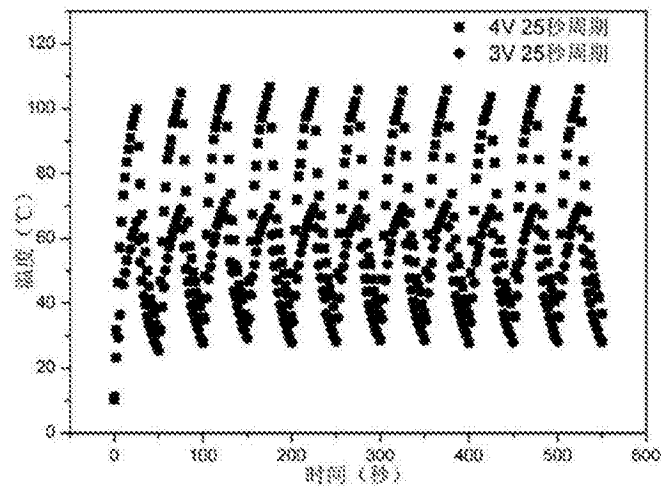


图 5



图 6

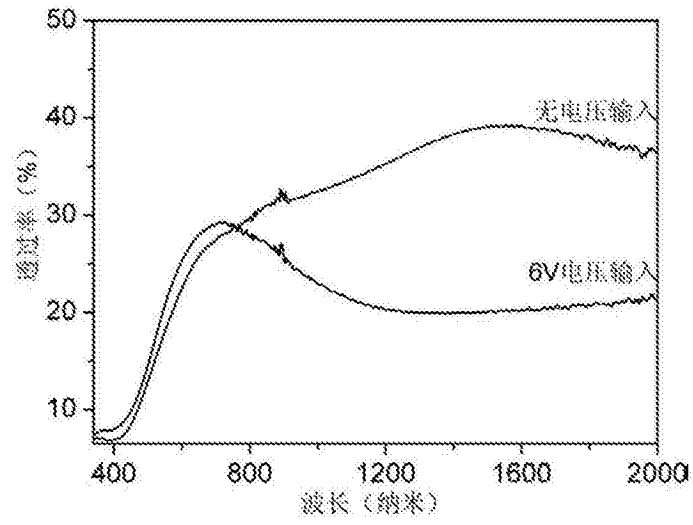


图 7