



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108766628 B

(45)授权公告日 2020.04.17

(21)申请号 201810465170.5

H01B 1/18(2006.01)

(22)申请日 2018.05.16

H01B 13/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108766628 A

(56)对比文件
CN 107346672 A, 2017.11.14, 全文.

(43)申请公布日 2018.11.06

审查员 张星

(73)专利权人 浙江大学
地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 郭兴忠 白盛池 汪海风 陈天锐 杨辉

(74)专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公
司 33212
代理人 金祺

(51)Int.Cl.
H01B 5/14(2006.01)

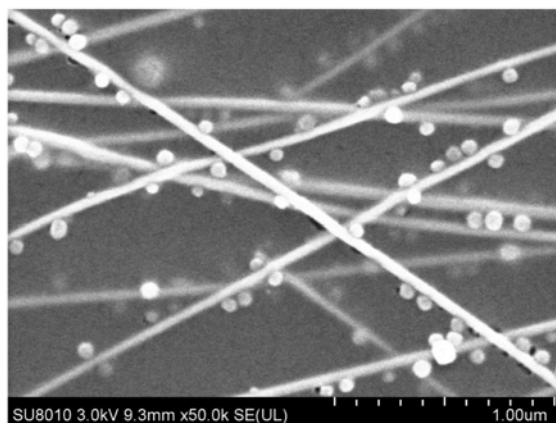
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法,包括以下步骤:将衬底在去离子水、乙醇和丙酮中分别超声10~20min,干燥,得处理后衬底;混合液由银纳米线、氧化物溶胶、稳定剂、表面活性剂、成膜助剂和溶剂组成,将混合液于400~600r/min搅拌30~90min,获得银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨;将银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨均匀涂布在处理后的衬底上,待溶剂蒸发后,获得银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极。采用本发明的方法能提高透明电极的导电性,且生产成本低、适宜于大规模生产。



1. 银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1)、透明电极衬底的处理:

将衬底在去离子水、乙醇和丙酮中分别超声10~20min,干燥,得处理后衬底;

2)、银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨的制备:

混合液由银纳米线、氧化物溶胶、稳定剂、表面活性剂、成膜助剂和溶剂组成;

所述混合液中,银纳米线的含量为0.6mg/mL~4mg/mL,氧化物溶胶中固态物的含量为40ppm~130ppm,稳定剂体积浓度为2~3.4%,表面活性剂含量为0.01~2.6mg/mL,成膜助剂含量为2mg/mL~4mg/mL,余量为溶剂;

将混合液于400~600r/min搅拌30~90min,获得银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨;

所述氧化物溶胶是SiO₂溶胶、Al₂O₃溶胶、TiO₂溶胶、ZrO₂溶胶、ITO溶胶、AZO溶胶中的至少一种;

所述稳定剂是氨水、AMP-95、一甲胺、甲酰胺、丙胺中的至少一种;

所述表面活性剂是曲拉通X-100、曲拉通X-114、曲拉通X-45、Zonyl FSN、Zonyl FSO、Zonyl FSH、Dynol604、Dyno607中的至少一种;

所述成膜助剂是羟甲基丙基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(CMC)、黄原胶、聚氨酯(PU)、聚乙烯醇(PVA)、二缩三丙二醇(TPG)中的至少一种;

所述氧化物溶胶粒径范围为5nm~150nm;

3)、银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备:

将步骤2)所得的银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨均匀涂布在步骤1)所得的处理后的衬底上,待溶剂蒸发后,获得银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极。

2. 根据权利要求1所述的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法,其特征在于:

所述溶剂是去离子水、乙醇、丙酮、乙二醇、聚乙二醇中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法,其特征在于:

所述衬底是玻璃衬底、PET衬底、布、纸张、PVA薄膜、PDMS薄膜中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法,其特征在于:

所述步骤2)中将混合液通过500r/min搅拌60min,获得银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨。

5. 根据权利要求1所述的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法,其特征在于:

所述步骤2)中,该混合液中银纳米线含量为1.2mg/mL, SiO₂溶胶浓度为75ppm,羟甲基丙基纤维素浓度为2mg/mL,曲拉通X100浓度为0.01mg/mL,氨水体积浓度为2%,余量为异丙醇。

银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种银纳米线透明电极的制备方法,具体涉及一种银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法。

背景技术

[0002] 透明电极具有优良的可见光透过性和导电性,在众多光电转换器件中有着广泛的应用,如OLED设备、触控屏幕、薄膜太阳能电池及透明加热设备等。目前,掺锡氧化铟(ITO)导电玻璃电极在工业中应用最为广泛。然而,ITO透明电极也面临着诸多挑战。首先,In元素储量较少,致使ITO的来源受限。同时,制造ITO电极一般采用溅射等方式,需要真空设备,并对衬底的热稳定性提出了较高的要求。此外,ITO为氧化物,脆性较大,无法弯折,这些特性与下一代可穿戴设备的柔性要求不相符合。

[0003] 相比于其他材料如石墨烯,导电高分子,金纳米线等,银纳米线透明电极具有更好的导电性和稳定性,有望代替目前广泛应用的掺锡氧化铟(ITO)导电玻璃电极,在OLED、可穿戴设备以及太阳能电池等领域获得广泛的应用。目前,现有技术制备的银纳米线透明电极中,银纳米线只是简单堆叠,银纳米线间的接触电阻较大,对薄膜的导电性有较大影响。为提高银纳米线透明电极的导电性,可以采用石墨烯覆盖在银纳米线表面(CN104934109A, CN104492677A),在衬底上增加一层纤维素层(CN104867621A)等方法,但上述方式存在着材料成本高,不易制备等缺点,不适于大规模应用。

[0004] 氧化物溶胶具有来源广泛,成本低廉等优势,与银纳米线透明导电薄膜复合(CN104162681A)后可以有效提高透明导电薄膜的各项性能。目前多采用银纳米线与不同氧化物复合后制备薄膜,溶胶复合银纳米线透明导电薄膜主要采用溶胶分布旋涂等方式,操作复杂,对薄膜的透过率影响较大,不适于连续生产;或采用氧化物对银纳米线进行修饰后再制备导电薄膜,需要对修饰后的银纳米线进行分离,提高了生产成本。金属氧化物复合银纳米线透明导电薄膜(CN106782891A)首先涂布银纳米线,随后涂布氧化物溶胶。工艺繁琐的同时所制备的银纳米线薄膜较为脆弱,易被氧化、硫化或被外力破坏。因此涂布氧化物溶胶必须采用喷涂或旋涂,提高了制备成本,不适于大规模生产。

[0005] 综上,需要对现有技术进行改进。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种提高透明电极的导电性、生产成本低、适宜于大规模生产的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1)、透明电极衬底的处理:

[0009] 将衬底在去离子水、乙醇和丙酮中分别超声10~20min,干燥,得处理后衬底;

[0010] 2)、银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨的制备:

[0011] 混合液由银纳米线、氧化物溶胶、稳定剂、表面活性剂、成膜助剂和溶剂组成(即,将银纳米线、氧化物溶胶、稳定剂、表面活性剂和成膜助剂加入溶剂中,组成混合液);

[0012] 所述混合液中,银纳米线的含量为0.5mg/mL~5mg/mL,氧化物溶胶中固态物的含量为5ppm~150ppm(质量/体积),稳定剂体积浓度为0.01~5%,表面活性剂含量为0.01~5mg/mL,成膜助剂含量为0.01mg/mL~20mg/mL,余量为溶剂;

[0013] 将混合液于400~600r/min搅拌30~90min,获得银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨;

[0014] 3)、银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备:

[0015] 将步骤2)所得的银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨均匀涂布在步骤1)所得的处理后的衬底上,待溶剂蒸发后,获得银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极。

[0016] 作为本发明的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法的改进:

[0017] 所述氧化物溶胶是SiO₂溶胶、Al₂O₃溶胶、TiO₂溶胶、ZrO₂溶胶、ITO溶胶、AZO溶胶中的至少一种;

[0018] 所述稳定剂是氨水、AMP-95、一甲胺、甲酰胺、丙胺中的至少一种;

[0019] 所述表面活性剂是曲拉通(X100、X114或X45)、Zonyl FSN、Zonyl FS0、Zonyl FSH或Dynol(604或607)中的至少一种;

[0020] 所述成膜助剂是羟甲基丙基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(CMC)、黄原胶、聚氨酯(PU)、聚乙烯醇(PVA)、二缩三丙二醇(TPG)中的至少一种。

[0021] 作为本发明的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法的进一步改进:所述氧化物溶胶粒径范围为5nm~150nm。

[0022] 作为本发明的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法的进一步改进:所述溶剂是去离子水、乙醇、丙酮、乙二醇、聚乙二醇中的至少一种。

[0023] 作为本发明的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法的进一步改进:所述衬底是玻璃衬底、PET衬底、布、纸张、PVA薄膜、PDMS薄膜中的至少一种。

[0024] 作为本发明的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法的进一步改进:所述步骤2)中将混合液通过500r/min搅拌60min,获得银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨。

[0025] 与现有技术相比,本发明的技术优势在于:

[0026] 1、本发明通过配置银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨,随后使用具有较好稳定性的复合导电油墨直接进行薄膜的涂布实现了银纳米线-氧化物溶胶复合透明导电薄膜的制备,工艺简单,适宜于规模化生产,制备的导电油墨在3个月内保持稳定。

[0027] 2、本发明使用银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨直接涂布薄膜时,可以采用任何涂布工艺一步成膜,同时制备的薄膜具有更好的力学和化学稳定性,更加适于大规模生产。

[0028] 3、本发明的银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极通过干燥时氧化物溶胶团聚形成的毛细管力,使银纳米线相互紧密连接,降低了银纳米线间的接触电阻,提高了电极的导电性。该制备过程中工艺简单,适于大规模生产。

[0029] 4、本发明制备方法简单可靠,重复性高。采用氧化物溶胶,价格低廉,有利于降低生产成本。

附图说明

- [0030] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。
- [0031] 图1为对比例1-1未复合氧化物溶胶的银纳米线透明电极的微观形貌图；
- [0032] 图2为实施例1氧化物溶胶复合银纳米线透明电极的微观形貌图。

具体实施方式

- [0033] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此。
- [0034] 以下案例中,银纳米线的直径为40~60纳米、长度为45~65 μm ;铝掺杂氧化锌溶胶(AZO)中,铝的掺杂量为固相重量的12%;掺锡氧化铟溶胶(ITO)中,锡的掺杂量为固相重量的8%。
- [0035] 实施例1、一种银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备方法,依次进行以下步骤:
- [0036] 1)、透明电极衬底的处理:将衬底在去离子水、乙醇和丙酮中分别超声15min,干燥(氮气吹干),衬底尺寸为30cm \times 100cm。
- [0037] 衬底可选用玻璃、PET衬底、布、纸张、PVA薄膜或PDMS薄膜等材料中的至少一种作为衬底,本实施例中采用的衬底为玻璃衬底。
- [0038] 2)、银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨(下文中简称导电油墨)的制备:
- [0039] 将银纳米线、氧化物溶胶、稳定剂、表面活性剂和成膜助剂加入溶剂中,获得混合液;
- [0040] 将混合液于400~600r/min搅拌30~90min,获得银纳米线-氧化物溶胶复合导电油墨;
- [0041] 上述氧化物溶胶可采用 SiO_2 溶胶(二氧化硅溶胶)、 Al_2O_3 溶胶(氧化铝溶胶)、 TiO_2 溶胶(二氧化钛溶胶)、 ZrO_2 溶胶(氧化锆溶胶)、ITO溶胶(掺锡氧化铟溶胶)或AZO溶胶(铝掺杂氧化锌溶胶)等氧化物溶胶中的至少一种,其粒径范围为5nm~150nm。
- [0042] 稳定剂可采用氨水、AMP-95、一甲胺、甲酰胺或丙胺中的至少一种。
- [0043] 表面活性剂可采用曲拉通(X100、X114或X45)、Zonyl FSN、Zonyl FS0、Zonyl FSH或Dynol(604或607)中的至少一种。
- [0044] 成膜助剂可采用羟甲基丙基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(CMC)、黄原胶、聚氨酯(PU)、聚乙烯醇(PVA)或二缩三丙二醇(TPG)中的至少一种。
- [0045] 溶剂可采用去离子水、乙醇、丙酮、异丙醇、乙二醇或聚乙二醇中的至少一种。
- [0046] 本实施例中,将银纳米线, SiO_2 溶胶(粒径100nm),氨水,曲拉通X100和HPMC(羟甲基纤维素)加入到适量异丙醇溶剂中,获得混合液;
- [0047] 该混合液中银纳米线含量为1.2mg/mL, SiO_2 溶胶浓度为75ppm,HPMC浓度为2mg/mL,曲拉通X100浓度为0.01mg/mL,氨水体积浓度为2%,余量为异丙醇。将该混合液于500r/min搅拌1h后,获得导电油墨,即,银纳米线-二氧化硅溶胶复合导电油墨。
- [0048] 3)、银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备:
- [0049] 将步骤2)所得的导电油墨取9mL滴在步骤1)处理后的衬底上,使用20 μm 线棒进行刮涂,速度为10mm/s,刮涂距离为100cm,待溶剂(异丙醇)蒸发后,即可获得银纳米线-氧化

物溶胶复合透明电极,即,银纳米线-二氧化硅溶胶复合透明电极,该电极的微观形貌图如图2所示。

[0050] 注:衬底尺寸乘以线棒高度可得湿膜的总体积,所需导电油墨再此体积上增加50%。此实施例中湿膜总体积为 $30 \times 100 \times 20 / 10000 = 6$ 立方厘米,即需要导电油墨 $6 \times 1.5 = 9$ mL。

[0051] 该透明电极的方阻为 $27 \Omega / \text{sq}$,550nm透过率为87%,品质因子 $\Phi_{TC} = 9.20 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

[0052] 品质因子公式:
$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s}$$

[0053] 其中T表示透过率, R_s 表示每平方的阻值,单位为 Ω 。

[0054] 注:品质因子值越大,透明电极导电性越佳。

[0055] 实施例2、一种银纳米线-氧化锆溶胶复合透明电极的制备方法,依次进行以下步骤:

[0056] 1)、透明电极衬底的处理:

[0057] 将玻璃衬底在去离子水、乙醇和丙酮中分别超声15min,氮气吹干,衬底尺寸为 $30\text{cm} \times 100\text{cm}$;

[0058] 2)、银纳米线-氧化锆溶胶复合导电油墨的制备:

[0059] 将银纳米线,ZrO₂溶胶(粒径16nm),AMP-95,Zonyl FSO-100和CMC加入到适量乙醇溶剂中,获得混合液。

[0060] 该混合液中银纳米线含量为0.6mg/mL,ZrO₂溶胶浓度为100ppm,CMC浓度为4mg/mL,Zonyl FSO-100浓度为0.6mg/mL,AMP-95体积浓度为2%,余量为乙醇。

[0061] 将该混合液于500r/min搅拌1h后,获得导电油墨,即,银纳米线-氧化锆溶胶复合导电油墨。

[0062] 3)、银纳米线-氧化锆溶胶复合透明电极的制备:

[0063] 将步骤2)所得的导电油墨取13.5mL滴在步骤1)处理后的衬底上,使用30 μm 线棒进行刮涂,速度为8mm/s,刮涂距离为100cm,待溶剂(乙醇)蒸发后,即可获得银纳米线-氧化锆溶胶复合透明电极;

[0064] 该透明电极的方阻为 $9 \Omega / \text{sq}$,550nm透过率为75%,品质因子 $\Phi_{TC} = 6.25 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

[0065] 实施例3、一种银纳米线-氧化铝溶胶复合透明电极的制备方法,采取以下步骤:

[0066] 1)、透明电极衬底的处理:

[0067] 将玻璃衬底在去离子水、乙醇和丙酮中分别超声15min,氮气吹干,衬底尺寸为 $30\text{cm} \times 100\text{cm}$ 。

[0068] 2)、银纳米线-氧化铝溶胶复合导电油墨的制备:

[0069] 将银纳米线,Al₂O₃溶胶(粒径40nm),甲酰胺,Zonyl FSH和黄原胶加入到适量去离子水溶剂中,获得混合液。

[0070] 该混合液中银纳米线含量为4mg/mL,Al₂O₃溶胶浓度为40ppm,黄原胶浓度为4mg/mL,Zonyl FSH浓度为2.6mg/mL,甲酰胺体积浓度为3.4%,余量为去离子水。将该混合液于500r/min搅拌1h后,获得导电油墨,即,银纳米线-氧化铝溶胶复合导电油墨。

[0071] 3)、银纳米线-氧化物溶胶复合透明电极的制备:

[0072] 将步骤2) 所得的导电油墨取约6.8mL滴在步骤1) 处理后的衬底上,使用15 μ m线棒进行刮涂,速度为4mm/s,刮涂距离为100cm,待溶剂(去离子水)蒸发后,即可获得银纳米线-氧化铝溶胶复合透明电极;

[0073] 该透明电极的方阻为56 Ω /sq,550nm透过率为89%,品质因子 $\Phi_{TC}=5.57 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

[0074] 实施例4、一种银纳米线-铝掺杂氧化锌溶胶复合透明电极的制备方法,采取以下步骤:

[0075] 1)、透明电极衬底的处理:

[0076] 将PET衬底在去离子水、乙醇和丙酮中分别超声15min,用氮气吹干。衬底尺寸为30cm \times 100cm。

[0077] 2)、银纳米线-铝掺杂氧化锌溶胶复合导电油墨的制备:

[0078] 将银纳米线,AZO溶胶,丙胺,曲拉通X114和PVA,加入到适量丙酮溶剂中,获得混合液。

[0079] 该混合液中银纳米线含量为1mg/mL,AZO溶胶浓度为55ppm,PVA浓度为2.8mg/mL,曲拉通X114浓度为1.3mg/mL,丙胺体积浓度为2.2%,余量为丙酮,将该混合液于500r/min搅拌1h后,获得导电油墨,即,银纳米线-铝掺杂氧化锌溶胶复合导电油墨。

[0080] 3)、银纳米线-铝掺杂氧化锌溶胶复合透明电极的制备:

[0081] 将步骤2) 所得的导电油墨取约11.3mL滴在步骤1) 处理后的衬底上,使用25 μ m刮刀进行刮涂,速度为5mm/s,刮涂距离为100cm,待溶剂蒸发后,即可获得银纳米线-铝掺杂氧化锌溶胶复合透明电极;

[0082] 该透明电极的方阻为31 Ω /sq,550nm透过率为86%,品质因子 $\Phi_{TC}=7.14 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

[0083] 实施例5、一种银纳米线-掺锡氧化铟溶胶复合透明电极的制备方法,采取以下步骤:

[0084] 1)、透明电极衬底的处理:

[0085] 将PVA薄膜在去离子水、乙醇和丙酮中分别超声15min,用氮气吹干,衬底尺寸为30cm \times 100cm。

[0086] 2)、银纳米线-掺锡氧化铟溶胶复合导电油墨的制备:

[0087] 将银纳米线,ITO溶胶,甲胺,Dynol 604和黄原胶加入到适量乙醇和乙二醇混合溶剂(乙醇:乙二醇=4:1)溶剂中,获得混合液。

[0088] 该混合液中银纳米线含量为3mg/mL,ITO溶胶浓度为130ppm,黄原胶浓度为3.5mg/mL,Zonyl FS0-100浓度为4mg/mL,丙胺体积浓度为2%,余量为乙醇和乙二醇混合溶剂。将该混合液于500r/min搅拌1h后,获得导电油墨,即,银纳米线-掺锡氧化铟溶胶复合导电油墨。

[0089] 3)、银纳米线-掺锡氧化铟溶胶复合透明电极的制备:

[0090] 将步骤2) 所得的导电油墨取9mL滴在步骤1) 处理后的衬底上,使用20 μ m线棒进行刮涂,速度为6mm/s,刮涂距离为100cm,待溶剂蒸发后,即可获得银纳米线-掺锡氧化铟溶胶复合透明电极;

[0091] 该透明电极的方阻为 $21 \Omega / \text{sq}$, 550nm透过率为81%, 品质因子 $\Phi_{\text{TC}} = 5.79 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

[0092] 对比例1-1、取消实施例1步骤2)中SiO₂溶胶的使用, 即, 混合液中不含SiO₂溶胶, 其余等同于实施例1。

[0093] 该透明电极的微观形貌图如图1所示, 方阻为 $86 \Omega / \text{sq}$, 550nm透过率为87%。品质因子 $\Phi_{\text{TC}} = 2.89 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。

[0094] 由对比例1-1可知, 当取消氧化物溶胶(SiO₂溶胶)的使用时, 银纳米线只是在重力作用下堆叠, 银纳米线接触处电阻高, 导致所获得的透明电极导电性能差。

[0095] 对比例1-2、将实施例1步骤2)中的SiO₂溶胶浓度由“75ppm”提高至“160ppm”, 其余等同于实施例1。

[0096] 该透明电极的方阻为 $>1\text{k} \Omega / \text{sq}$, 550nm透过率为87%。

[0097] 由对比例1-2可知, 透明电极的导电性不与所使用的氧化物溶胶(SiO₂溶胶)的浓度成正比。当所采用SiO₂溶胶的浓度超过150ppm时, 银纳米线间团聚有大量SiO₂溶胶颗粒, 阻碍了电子的传输, 甚至导致透明电极不能导电。

[0098] 对比例1-3、取消实施例1步骤2)中的氨水的使用, 其余等同于实施例1。

[0099] 银纳米线间和SiO₂溶胶颗粒发生团聚, 无法形成薄膜。

[0100] 对比例1-4、取消实施例1步骤2)中的曲拉通X-100的使用, 其余等同于实施例1。

[0101] 银纳米线复合油墨对衬底的润湿性能差, 最终透明电极不均匀, 不同点方阻和透过率偏差大于30%。

[0102] 对比例1-5、取消实施例1步骤2)中的HPMC的使用, 其余等同于实施例1。

[0103] 无法成膜, 溶质发生明显团聚。

[0104] 对比例1-6、将实施例1步骤2)中的HPMC浓度提高为21mg/mL, 其余等同于实施例1。

[0105] 油墨粘度过高, 无法涂膜。

[0106] 最后, 还需要注意的是, 以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然, 本发明不限于以上实施例, 还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形, 均应认为是本发明的保护范围。

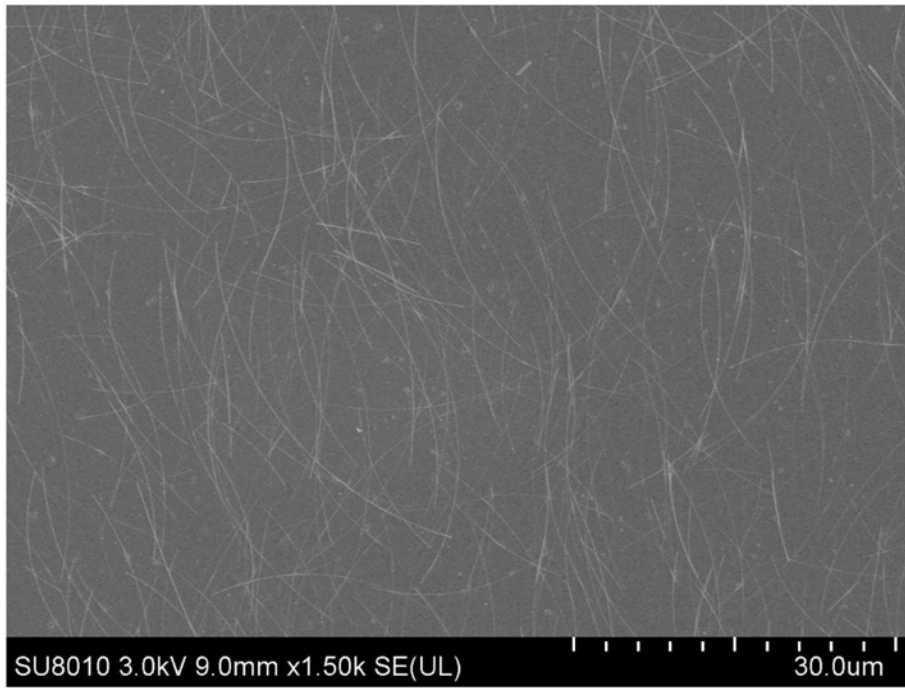


图1

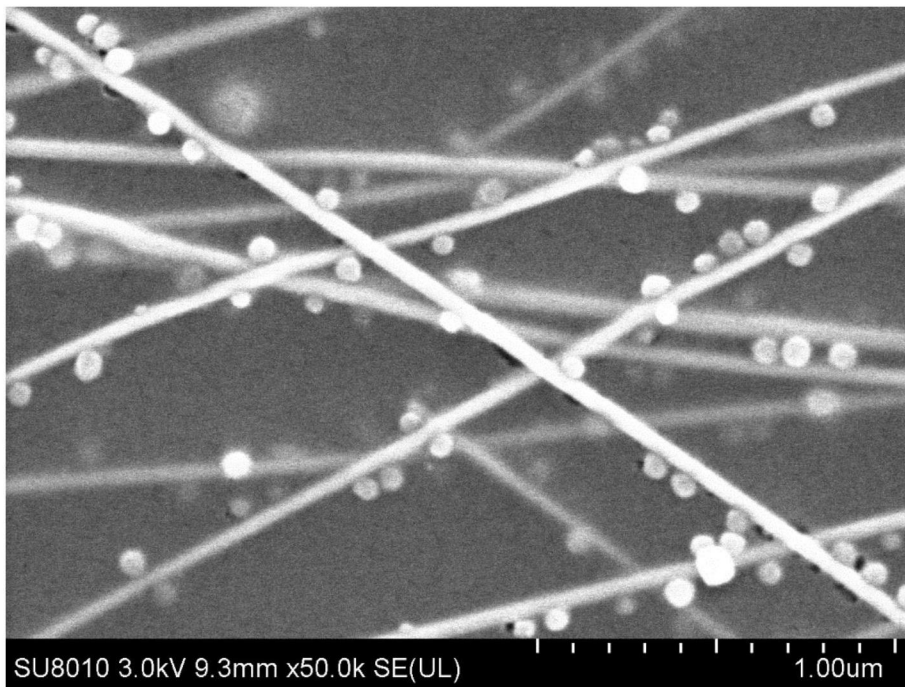


图2