



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108695014 B

(45)授权公告日 2020.09.18

(21)申请号 201710224439.6

CN 104162657 A, 2014.11.26

(22)申请日 2017.04.07

CN 105665743 A, 2016.06.15

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 106450338 A, 2017.02.22

申请公布号 CN 108695014 A

CN 104751934 A, 2015.07.01

CN 106536094 A, 2017.03.22

(43)申请公布日 2018.10.23

杨锦标等.高性能柔性金属网薄膜透明电极

(73)专利权人 电子科技大学中山学院

的研究进展.《真空电子技术》.2016,(第2期),  
31-35.

地址 528402 广东省中山市学院路1号

(72)发明人 刘萍 王亚雄 曾葆青 刘黎明  
杨健君

审查员 刘振玲

(51)Int.Cl.

H01B 5/14(2006.01)

H01B 1/02(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 103426991 A, 2013.12.04

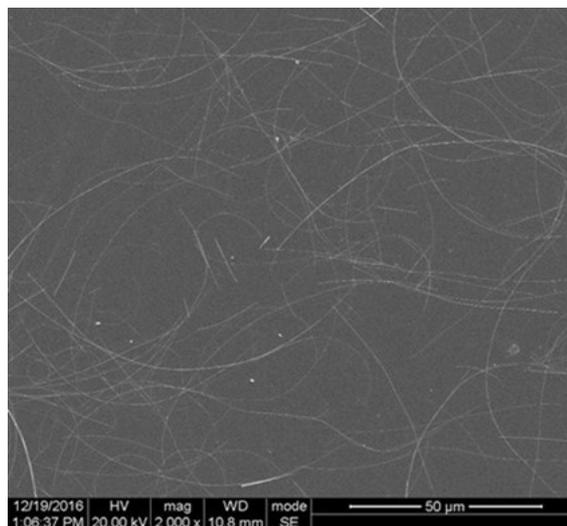
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种铜纳米线制备方法及铜纳米线复合透明导电薄膜

(57)摘要

本发明公开了一种铜纳米线制备方法及铜纳米线复合透明导电薄膜。所述铜纳米线制备方法的初始原料为水、十八烷基胺、金属铜盐和维生素C,可制备得到直径为40-100nm、长度为40-150 $\mu$ m、表面光滑的铜纳米线。所述铜纳米线复合透明导电薄膜由上至下依次包括上聚甲基丙烯酸甲酯层、铜纳米线层、下聚甲基丙烯酸甲酯层和透明基底,透光率为40%-90%,方块电阻值为5-200 $\Omega$ /cm<sup>2</sup>,表面粗糙度为15-100nm。本发明公开的铜纳米线制备工艺成本低廉、过程简单、可批量生长超长铜纳米线。所述铜纳米线复合透明导电薄膜,采用双层聚甲基丙烯酸甲酯结构,可以提高铜纳米线网格与衬底之间的粘附力,减小铜纳米线网格的表面粗糙度,增加铜纳米线之间接触面积,并且可以将铜纳米线与空气隔绝,防止铜纳米线被氧化,提高薄膜导电性能和稳定性。



1. 一种铜纳米线复合透明导电薄膜,其特征在于,所述铜纳米线制备方法的初始原料为水、十八烷基胺、金属铜盐和维生素C,所述铜纳米线透明导电薄膜由上至下依次包括上聚甲基丙烯酸甲酯层、铜纳米线层、下聚甲基丙烯酸甲酯层和透明基底;

所述铜纳米线的制备方法包括以下步骤:

(1) 将十八烷基胺、金属铜盐、维生素C混合于水中,在常温下密封磁力搅拌1-12小时得到混合物悬浊液;

(2) 将混合物悬浊液倒入到反应容器内,混合物悬浊液约占反应容器容积的2/3,升温至100-140摄氏度,反应4-48小时,自然冷却至室温;

(3) 将反应后的混合物悬浊液,使用去离子水、异丙醇离心清洗后得到铜纳米线沉淀物;

(4) 将离心洗涤的铜纳米线沉淀物分散在溶剂中,得到铜纳米线分散液;

所述铜纳米线复合透明导电薄膜的制备步骤包括:

a将铜纳米线分散液倒入到含有弱酸或稀盐酸的去离子水中,超声或者搅拌0.5-5分钟,运用真空抽滤将铜纳米线均匀沉积在微孔滤膜上,自然或真空干燥制得铜纳米线/微孔滤膜;

b洗净一片透明基底,将基底放于离心机上,旋涂聚甲基丙烯酸甲酯溶液,得到聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底;

c将铜纳米线/微孔滤膜中的铜纳米线的一面,与聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底中的聚甲基丙烯酸甲酯的一面紧靠在一起,并在纵向施加一定压力使微孔滤膜上的铜纳米线嵌入到聚甲基丙烯酸甲酯层中,得到微孔滤膜/铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底;

d待微孔滤膜/铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底干燥后,剥去微孔滤膜,得到铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底;

e将铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底放置于离心机上,旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯溶液,得到聚甲基丙烯酸甲酯/铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底。

2. 根据权利要求1所述的一种铜纳米线复合透明导电薄膜,其特征在于,所述的金属铜盐为氯化铜、二水氯化铜、硫酸铜、五水硫酸铜、硝酸铜、醋酸铜中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种铜纳米线复合透明导电薄膜,其特征在于,所述的反应容器为反应釜、电压力锅、汤锅或烧杯,所述步骤(4)中使用的溶剂为水、无水乙醇、异丙醇、正己烷、正乙烷中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种铜纳米线复合透明导电薄膜,其特征在于,所述加入到去离子水中的弱酸为冰乙酸、乳酸、碳酸中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的一种铜纳米线复合透明导电薄膜,其特征在于,所制备铜纳米线复合透明导电薄膜透光率为40%-90%,方块电阻值为5-200  $\Omega/\text{cm}^2$ ,表面粗糙度为15-100nm。

## 一种铜纳米线制备方法及铜纳米线复合透明导电薄膜

### 技术领域

[0001] 本发明属于一维纳米材料和二维纳米薄膜材料制备技术领域,具体涉及一种铜纳米线制备方法及铜纳米线复合透明导电薄膜。

### 背景技术

[0002] 目前,铜纳米线以其导电性好、成本低廉等优点,在高导电性、低方阻等透明导电薄膜中有广泛应用。而现今铜纳米线的制备主要通过物理或者化学方法,例如液相还原法、模板合成法和湿化学法等。其中模板合成法和湿化学法成本较高、工艺复杂、容易使以生长的铜纳米线造成破坏,因此不适合规模化生产;液相还原法是目前较为灵活、低成本一种方法,可生长超长且形貌均匀、表面光滑的铜纳米线。

[0003] 铜纳米线透明导电薄膜有较高的透光率,同时具有很好的电导率,有望在部分领域,逐渐取代ITO薄膜,成为下一代透明导电薄膜的重要材料。铜纳米线透明导电薄膜具有许多其他透明导电薄膜所不具备的优势,例如石墨烯、碳纳米管、导电聚合物、银纳米线等。石墨烯最成熟的技术是通过化学气相沉积法来生长制备,但其成本很高;因为管与管之间结合性不好,碳纳米管方阻较高;导电聚合物的光电性能一直无法达到ITO水平;与银相比,铜的导电性能比银只差6%,但是其储量是银的1000倍,单价只有银的1%。铜纳米线透明导电薄膜具有很好的延展性和机械稳定性,制备方法非常简单,其光电性能可以达到ITO水平,可以广泛应用于平板显示器、太阳能电池、有机发光二极管、触摸屏中,且可以在柔性衬底上制备可穿戴设备。

### 发明内容

[0004] 本发明公开了一种铜纳米线制备方法及铜纳米线复合透明导电薄膜。本发明公开的铜纳米线制备方法制备成本低廉、工艺简单,可以大量生长超长铜纳米线。并可利用所制备的铜纳米线制备透光率高、方阻低的铜纳米线复合透明导电薄膜。

[0005] 一种铜纳米线制备方法,包含如下步骤:

[0006] (1) 将十八烷基胺、金属铜盐、维生素C混合于水中,在常温下密封磁力搅拌1-12小时得到混合物悬浊液;

[0007] (2) 将混合物悬浊液倒入到反应容器内,混合物悬浊液约占反应容器容积的2/3,升温至100-140摄氏度,反应4-48小时,自然冷却至室温;

[0008] (3) 将反应后的混合物悬浊液,使用去离子水、异丙醇离心清洗后得到铜纳米线沉淀物;

[0009] (4) 将离心洗涤的铜纳米线沉淀物分散在溶剂中,得到铜纳米线分散液。

[0010] 进一步地,所述的金属铜盐为氯化铜、二水氯化铜、硫酸铜、五水硫酸铜、硝酸铜中的一种或多种。

[0011] 进一步地,所述的溶剂为水、无水乙醇、异丙醇、正己烷、正乙烷中的一种或多种。

[0012] 在得到铜纳米线分散液之后,可进一步制备铜纳米线复合透明导电薄膜,具体步

骤包括：

[0013] (1) 将铜纳米线分散液倒入到含有弱酸或稀盐酸的去离子水中，超声或者搅拌 0.5-5 分钟，运用真空抽滤将铜纳米线均匀沉积在微孔滤膜上，自然干燥制得铜纳米线/微孔滤膜；

[0014] (2) 洗净一片透明基底，将基底放于离心机上，旋涂聚甲基丙烯酸甲酯溶液，得到聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底；

[0015] (3) 将铜纳米线/微孔滤膜中的铜纳米线的一面，与聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底中的聚甲基丙烯酸甲酯的一面紧靠在一起，并在纵向施加一定压力使微孔滤膜上的铜纳米线嵌入到聚甲基丙烯酸甲酯层中，得到微孔滤膜/铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底；

[0016] (4) 待微孔滤膜/铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底干燥后，剥去微孔滤膜，得到铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底；

[0017] (5) 将铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底放置于离心机上，旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯溶液，得到聚甲基丙烯酸甲酯/铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底。

[0018] 进一步地，所述加入到去离子水中的弱酸为冰乙酸、乳酸、碳酸中的一种或多种。

[0019] 所制备铜纳米线复合透明导电薄膜透光率为 40%-90%，方块电阻值为 5-200  $\Omega / \text{cm}^2$ ，表面粗糙度为 15-100nm。

[0020] 与现有技术相比，本发明具有以下优点：

[0021] 本发明提供的铜纳米线制备方法，初始原料为水、十八烷基胺、金属铜盐和维生素 C，其中金属铜盐作为铜源、维生素 C 作为还原剂、十八烷基胺作为封端剂，使混合物中被还原的铜原子在一维方向上生长，生成铜纳米线。选用的初始原料，价格低廉，制备工艺简单易行，使得铜纳米线的制备成本低且可以规模化制备。铜纳米线和铜纳米线透明导电薄膜，极易被氧化而导致导电性下降。本发明提供的铜纳米线制备方法和铜纳米线复合透明导电薄膜，具有很好的抗氧化功能。将十八烷基胺、金属铜盐、维生素 C 加入到水中混合后，常温搅拌和高温保温过程中混合物均处于密封状态，可以防止铜纳米线接触空气而氧化。本发明公开的铜纳米线复合透明导电薄膜，采用双层聚甲基丙烯酸甲酯结构，可以提高铜纳米线网格与衬底之间的粘附力，减小铜纳米线网格的表面粗糙度，增加铜纳米线之间接触面积，并且可以将铜纳米线与空气隔绝，防止铜纳米线被氧化，提高薄膜导电性能和稳定性。

## 附图说明

[0022] 图1和图2为本发明所举实例中铜纳米线扫描电子显微镜图像；

[0023] 图3为本发明所举实例中铜纳米线复合透明导电薄膜结构示意图；

[0024] 附图标记为：聚甲基丙烯酸甲酯层—1，铜纳米线网格层—2，透明基底—3；

[0025] 图4为本发明所举实例中的铜纳米线复合透明导电薄膜透光率。

## 具体实施方式

[0026] 本实例中所描述的技术方案仅是本发明一部分实施例，而不是全部实施例。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。

[0027] 本发明具体实施例所描述的铜纳米线制备方法选取十八烷基胺作为封端剂、维生

素C作为还原剂、二水氯化铜作为铜源、去离子水作为三种试剂的溶剂。该方法不需要昂贵实验设备和实验材料,不需要繁琐生长过程即可得到铜纳米线,同时还可进一步利用所生长的铜纳米线通过玻璃衬底制备透光率高、导电性好的铜纳米线复合透明导电薄膜。铜纳米线以及铜纳米线复合透明导电薄膜制备步骤包括:

[0028] (1) 将十八烷基胺、维生素C、二水氯化铜加入到250ml去离子水中,在常温下密封磁力搅拌2小时得到混合物悬浊液;

[0029] (2) 将混合物悬浊液倒入到高压反应釜内,混合物悬浊液约占高压反应釜容积的2/3,升温至120摄氏度,保温18小时后,自然冷却至室温;

[0030] (3) 将反应后的混合物悬浊液,使用去离子水、异丙醇离心清洗后得到铜纳米线沉淀物;

[0031] (4) 将离心洗涤的铜纳米线沉淀物分散到异丙醇中,得到铜纳米线分散液;

[0032] (5) 将铜纳米线分散液倒入到400ml的含有1%(质量分数)冰乙酸的去离子水中,搅拌3分钟,运用真空抽滤将铜纳米线均匀沉积在混合纤维素微孔滤膜上,在真空中自然晾干,制得铜纳米线/微孔滤膜;

[0033] (6) 将聚甲基丙烯酸甲酯溶解在苯甲醚中,配置成浓度为60mg/ml的聚甲基丙烯酸甲酯溶液,待用;洗净一片玻璃,待用;

[0034] (7) 将洗净的玻璃放于离心机上,将60mg/ml的聚甲基丙烯酸甲酯溶液以2000rpm的离心转速旋涂在玻璃上,得到聚甲基丙烯酸甲酯/玻璃;

[0035] (8) 将铜纳米线/微孔滤膜中的铜纳米线的一面,与聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底中的聚甲基丙烯酸甲酯的一面紧靠在一起,使用粉末压片机纵向施压30秒,得到微孔滤膜/铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/玻璃;

[0036] (9) 待微孔滤膜/铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/玻璃干燥后,剥去微孔滤膜,得到铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/玻璃;

[0037] (10) 将铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/玻璃放置于离心机上,再次旋涂浓度为60mg/ml的聚甲基丙烯酸甲酯溶液,得到聚甲基丙烯酸甲酯/铜纳米线/聚甲基丙烯酸甲酯/透明基底。

[0038] 该实施方式制备的铜纳米线直径为50-95nm,长度为60-120um,铜纳米线复合透明导电薄膜的透光率为73.14% ( $\lambda=550\text{nm}$ ),方阻为 $45\ \Omega/\text{cm}^2$ ,表面粗糙度为40nm。

[0039] 具体实现中,微孔滤膜除了本实施例所述的混合纤维素微孔滤膜外,还可以使用聚四氟乙烯微孔滤膜、聚偏氟乙烯微孔滤膜、尼龙微孔滤膜、氧化铝微孔滤膜;透明基底除了本实施例所述的玻璃外,还可以使用PET、PEN,扩大其使用范围。

[0040] 以上所述,仅为本发明较好的具体实施方式,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所披露的技术范围内,可轻易想到的变化或者替换,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。

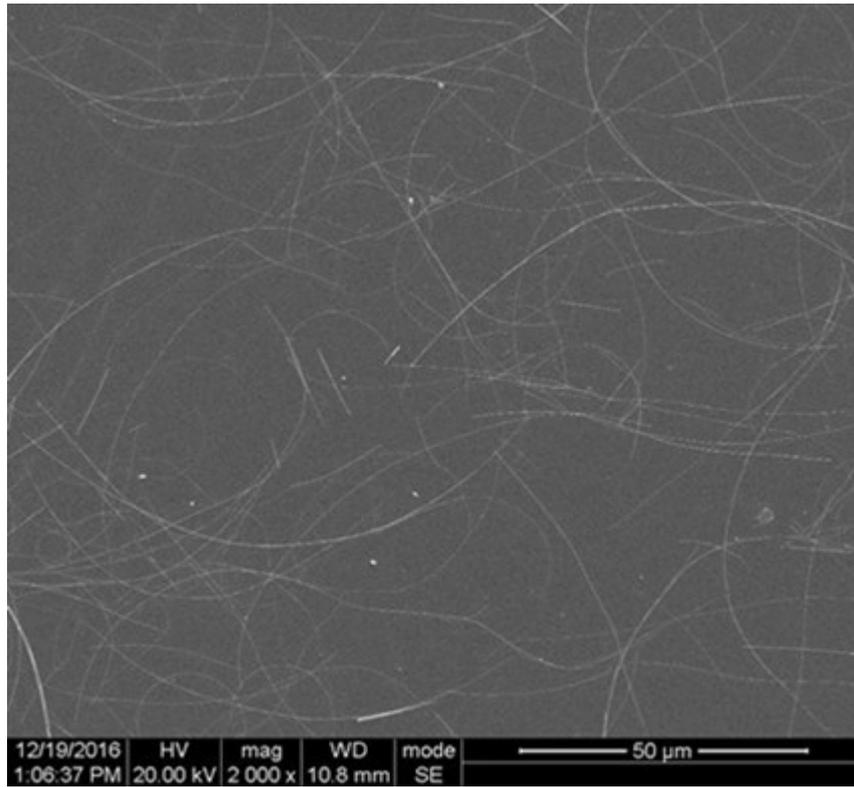


图1

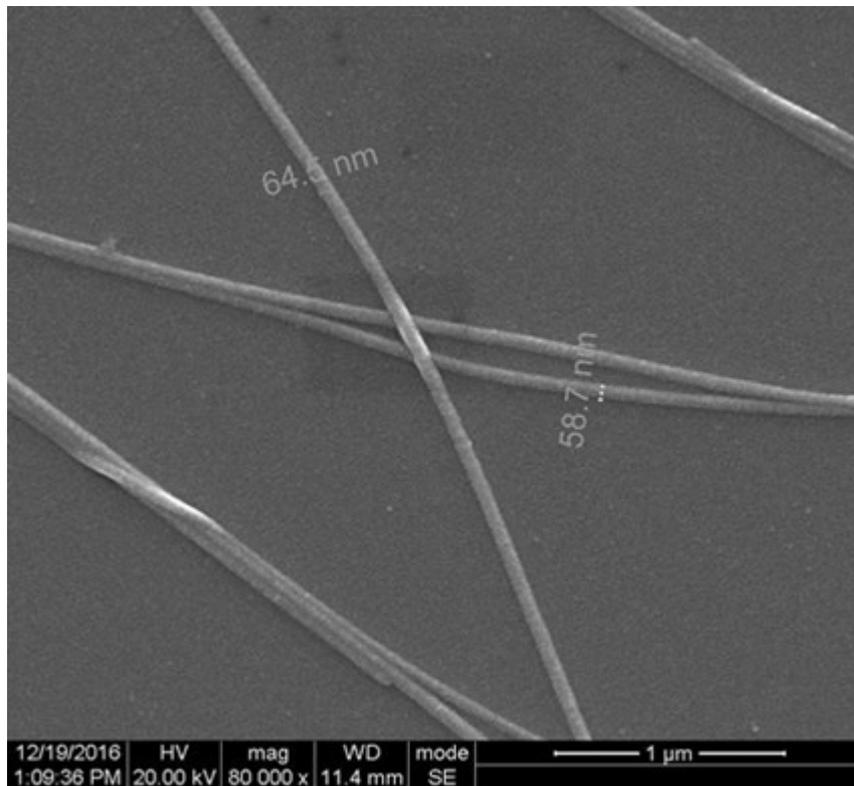


图2

1
2
1
3

图3

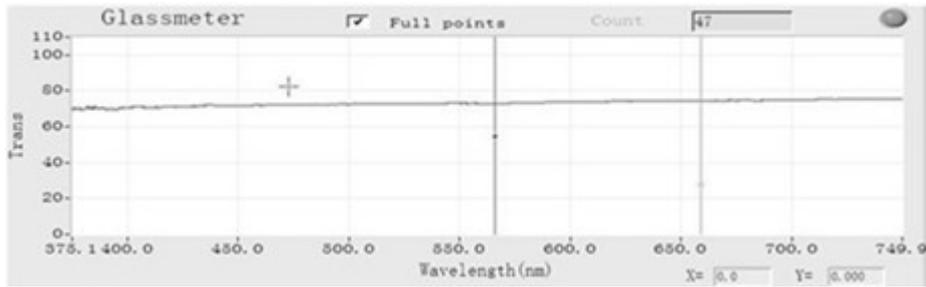


图4