



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102017012 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 200980113340. 2

(22) 申请日 2009. 03. 16

(30) 优先权数据

61/036, 755 2008. 03. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 10. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/037259 2009. 03. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/154830 EN 2009. 12. 23

(73) 专利权人 NANO-C 公司

地址 美国马萨诸塞

(72) 发明人 R·斯瓦拉简 H·里克特

V·维金斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01B 1/20 (2006. 01)

B82B 3/00 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003122111 A1, 2003. 07. 03, 摘要, 说明书第 0041 — 0043、0060、0061 段。

JP 特开 2005 — 3687 A, 2005. 01. 06, 全文。

W0 2008/001998 A1, 2008. 01. 03, 全文。

US 6988925 B2, 2006. 01. 24, 全文。

US 2008/0001141 A1, 2008. 01. 03, 全文。

审查员 王娜

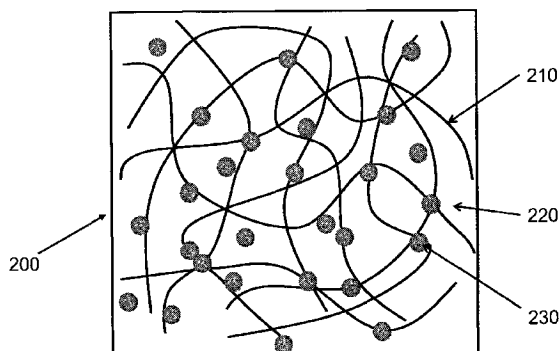
权利要求书2页 说明书10页 附图11页

(54) 发明名称

用于透明导电用途的碳纳米管-透明导电无机纳米颗粒混杂薄膜

(57) 摘要

光学透明、电学导电混杂膜, 包含沉积在基材上的碳纳米管网络, 和分布于整个碳纳米管网络的一组透明导电无机纳米颗粒以提供导电透明混杂膜。



1. 光学透明、电学导电的混杂膜,由如下组成:

碳纳米管 CNT 网络,和

分布于整个碳纳米管网络的一组透明导电无机纳米颗粒 TCIN 以提供导电透明的纳米尺度混杂膜,

其中混杂膜的表面电阻小于 10^{10} 欧姆/方,且混杂膜的光学透光度大于 70%,

其中该混杂膜是通过包括如下的方法制备的:

提供在第一溶剂中的碳纳米管的第一悬浮液;

提供在第二溶剂中的透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液;

向基材施加碳纳米管的第一悬浮液以形成碳纳米管网络;以及

向基材施加透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液以形成分布于整个碳纳米管网络的一组透明导电无机纳米颗粒,

其中使第一悬浮液中的碳纳米管和第二悬浮液中的透明导电无机纳米颗粒带有相反电荷,

或是通过包括如下的方法制备的:

提供在第一溶剂中的碳纳米管的第一悬浮液;

提供在第二溶剂中的透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液;

提供能吸引碳纳米管和透明导电无机纳米颗粒的黏结剂材料的第三悬浮液或溶液,

向基材施加碳纳米管的第一悬浮液以形成碳纳米管网络;以及

向基材施加透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液以形成分布于整个碳纳米管网络的一组透明导电无机纳米颗粒;以及

在所述施加碳纳米管的第一悬浮液和所述施加透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液之间施加该黏结剂材料的第三悬浮液或溶液;和

清洗掉该黏结剂材料;

其中第一悬浮液中的碳纳米管和第二悬浮液中的透明导电无机纳米颗粒带有相同的电荷,且第三悬浮液或溶液中的黏结剂材料带有与第一悬浮液中的碳纳米管和第二悬浮液中的透明导电无机纳米颗粒的电荷相反的电荷。

2. 如权利要求 1 的混杂膜,其中将碳纳米管进行化学衍生或化学官能化。

3. 如权利要求 1 的混杂膜,其中透明导电无机纳米颗粒是原始的或经化学衍生的或经化学官能化的。

4. 基材,包括如权利要求 1 的混杂膜和设置于混杂膜的上表面上的胶体透明导电无机纳米颗粒涂层,所述的胶体透明导电无机纳米颗粒具有小于透明导电无机纳米颗粒的颗粒尺寸。

5. 如权利要求 4 的基材,其中混杂膜的 rms 表面粗糙度小于 2nm。

6. 如权利要求 1 的混杂膜,其中透明导电无机纳米颗粒具有 1-5 的长径比。

7. 如权利要求 1 的混杂膜,其中透明导电无机纳米颗粒为球形、长方形、棱形、椭球形、棒形和不规则形状。

8. 如权利要求 1 的混杂膜,其中混杂膜的光学透光度为 75-95%并且混杂膜的表面电阻为 10-2000 欧姆/方。

9. 如权利要求 1 的混杂膜,其中 CNT : TCIN 的量的比为 10 : 90 至 90 : 10,以重量

计。

10. 如权利要求 1 的混杂膜,其中混杂膜的厚度为 2nm-100nm。

11. 如权利要求 1 的混杂膜,其中混杂膜的表面覆盖率大于 10%。

12. 制备混杂膜的方法,包括:

提供在第一溶剂中的碳纳米管的第一悬浮液;

提供在第二溶剂中的透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液;

向基材施加碳纳米管的第一悬浮液以形成碳纳米管网络;以及

向基材施加透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液以形成分布于整个碳纳米管网络的一组透明导电无机纳米颗粒,

其中使第一悬浮液中的碳纳米管和第二悬浮液中的透明导电无机纳米颗粒带有相反电荷。

13. 如权利要求 12 的方法,其中在沉积第一悬浮液后施加第二悬浮液。

14. 制备混杂膜的方法,该方法包括:

提供在第一溶剂中的碳纳米管的第一悬浮液;

提供在第二溶剂中的透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液;

提供能吸引碳纳米管和透明导电无机纳米颗粒的黏结剂材料的第三悬浮液或溶液,

向基材施加碳纳米管的第一悬浮液以形成碳纳米管网络;以及

向基材施加透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液以形成分布于整个碳纳米管网络的一组透明导电无机纳米颗粒;以及

在所述施加碳纳米管的第一悬浮液和所述施加透明导电无机纳米颗粒的第二悬浮液之间施加该黏结剂材料的第三悬浮液或溶液;和

清洗掉该黏结剂材料;

其中第一悬浮液中的碳纳米管和第二悬浮液中的透明导电无机纳米颗粒携带相同的电荷,且第三悬浮液或溶液中的黏结剂材料带有与第一悬浮液中的碳纳米管和第二悬浮液中的透明导电无机纳米颗粒的电荷相反的电荷。

15. 如权利要求 12 的方法,进一步包括在混杂膜的上表面上施加胶体透明导电无机纳米颗粒的悬浮液,所述胶体透明导电纳米颗粒具有小于透明导电无机纳米颗粒的颗粒尺寸。

16. 权利要求 14 的方法,还包括将胶体透明导电无机纳米颗粒的悬浮液施加到混杂膜的上表面上,所述胶体透明导电纳米颗粒的颗粒尺寸小于透明导电无机纳米颗粒的颗粒尺寸。

17. 通过权利要求 12 的方法形成的混杂膜。

18. 通过权利要求 14 的方法形成的混杂膜,其中混杂膜还包括黏结剂材料。

19. 基材,包括权利要求 1 的混杂膜和设置于混杂膜的上表面上的胶体透明导电无机纳米颗粒的涂层。

20. 如权利要求 1 的混杂膜,其中混杂膜具有小于 20000hm/ 方的表面电阻。

用于透明导电用途的碳纳米管 - 透明导电无机纳米颗粒混 杂薄膜

[0001] 版权声明

[0002] 本专利公开可能包含受到版权保护的内容。版权所有人对于任何专利文件或专利公开的重制再现没有异议,就如同出现在美国专利与商标局的专利文件或记录,但是保留任何及所有的版权。

[0003] 通过引用而并入

[0004] 本文引用的所有专利、专利申请和出版物通过引用以其全文并入本文以便更加完整地描述现有技术,这些现有技术是至本文所描述的本发明的日期为止本领域技术人员所了解的。

[0005] 相关申请的互相参照

[0006] 本申请要求 2008 年 3 月 14 日提交的美国专利申请 No. 61/036,755 的权益。

背景技术

[0007] 所公开的主题属于用于显示和触摸屏用途的透明导电涂层领域。

[0008] 聚酯膜(如 PET)上的铟锡氧化物(ITO)涂层是可商购的,并且因为 ITO 膜的不良机械强度和挠曲时的迅速机械失效,在将其实施于柔性显示器用途时面临大的技术障碍。

[0009] 另一方面,基于碳纳米管(CNT)的膜作为 ITO 的潜在替代近来在透明导电应用中获得了重要地位。碳纳米管的主要优势是其电导性,即使以几个纳米厚的膜的形式,伴随其极度的机械柔韧性。由于能将坚固的 CNT 膜制备成极小的厚度,例如 CNT 单层,所以得到的膜可以透明并导电。然而,不能制备致密的 CNT 网络,除非损失透光性,因为 CNT 本质上在可见光和紫外线区域是光吸收的。

[0010] 已经提出了沉积带有碳纳米管的透明导电氧化物颗粒的单分散液。然而,因为分散液形成期间和/或涂覆期间不同物质的絮凝,所以认为实现这样的方法极其困难。

[0011] 还提出了层叠透明导电氧化物层与碳纳米管层。然而,这样的结构还是遭受上述提及的与单碳纳米管(例如差的透光性)和单透明氧化物膜(例如差的机械强度)有关的各自问题。

[0012] 概述

[0013] 提供了碳纳米管 - 透明导电无机纳米颗粒(CNT-TCIN)混杂(hybrid)膜,其继承了每一种单独成分的相对优势同时克服了这两种膜的技术劣势。

[0014] 例如,当透明导电氧化物(TCO)膜表现出差的机械强度时,CNT-TCIN 混杂膜表现出优异的机械强度。当 TCO 膜表现出窄的电传导范围(例如,具有大于 5,000 欧姆/方的膜是不均匀的)时,CNT-TCIN 混杂膜表现出宽的电传导范围(例如,1-10¹⁰ 欧姆/方)。当 TCO 膜不是中性颜色时,CNT-TCIN 混杂膜是中性颜色。当 TCO 膜是昂贵的并且因为它们通过溅射成形而难于成形时,CNT-TCIN 混杂膜能通过简单的、廉价的溶液沉积技术成形。当 TCO 膜表现出差的 RF 吸收性能时,CNT-TCIN 混杂膜表现出好的 RF 吸收性能并在军事应用、天线和标签(tag)中是有用的。当 TCO 表现出差的环境稳定性并且由于湿度和温度而发生

很多粘结失效时, CNT-TCIN 混杂膜在极端湿度和温度下表现出良好的稳定性, 而不遭受粘结失效。最后, 当 TCO 膜表现出低载流子迁移率时 (在 $1-100\text{cm}^2/(\text{Vs})$), CNT-TCIN 混杂膜能在光电器件和透明场效应管中表现出高载流子迁移率, 因为 CNT 膜的本征孔迁移率可以高达 $10^5\text{cm}^2/(\text{Vs})$ 。

[0015] 而且, 当 CNT 膜的可见光透光度仅仅对于某些应用可以接受时, CNT-TCIN 混杂膜对许多应用表现出良好的可见光透光度。当红外反射率对于 CNT 膜不良而对于 TCO 膜优异时, CNT-TCIN 混杂膜能为应用而调节, 其应用范围从楼宇的热镜到光调制器。当 CNT 膜的表面粗糙度因 CNT 的束集而不能典型地降低到低于约 3.5nm 的 RMS 粗糙度时, CNT-TCIN 混杂膜能表现出较低的表面粗糙度。

[0016] 本发明进一步描述了形成 CNT-TCIN 混杂膜的方法。

[0017] 一方面, 导电碳纳米管层包括沉积在基材上的碳纳米管层以形成透明且导电的 CNT 网络, 该 CNT 网络通过以一定数量和在一定位置分布于整个网络的一组 TCIN 混杂, 以提供导电的透明层。

[0018] 在一个或更多的实施方案中, 该层进一步包括设置于该层上表面上的胶体透明导电无机纳米颗粒的涂层, 所述的胶体透明导电无机纳米颗粒具有小于该透明导电无机纳米颗粒的颗粒尺寸。

[0019] 另一方面, 制备复合碳纳米管层的方法包括: 提供在第一溶剂中的碳纳米管第一悬浮液; 提供在第二溶剂中的透明导电无机纳米颗粒第二悬浮液; 向基材施加碳纳米管以形成碳纳米管网络; 并向基材施加胶体透明导电无机纳米颗粒以形成碳纳米管网络 / 透明导电无机纳米颗粒混杂层。

附图说明

[0020] 考虑下面具体的描述, 结合附图, 本发明的上述和其它目的以及优势将变得更加明显, 附图中同样的附图标记在全文中指代同样的部分, 并且其中:

[0021] 图 1 是沉积在透明基材上的单层碳纳米管, 薄束的示意图;

[0022] 图 2 是沉积在透明基材上的单层碳纳米管的横截面示意图;

[0023] 图 3 是沉积在透明基材上的单层碳纳米管随后沉积透明导电无机纳米颗粒单层 (TCIN) 的示意图;

[0024] 图 4 是沉积在透明基材上的单层碳纳米管随后沉积透明导电无机纳米颗粒单层 (TCIN) 的横截面示意图;

[0025] 图 5 是通过多次沉积在透明基材上形成的碳纳米管 -TCIN 混杂膜的横截面示意图;

[0026] 图 6 是通过多次沉积在透明基材上形成的碳纳米管 -TCIN 混杂膜随后沉积 $< 2\text{nm}$ 尺寸的透明导电氧化物胶体 (TCOC) 的最上层的横截面示意图;

[0027] 图 7 是代表根据本发明的某些实施方案的组装过程的示意图, 其中使用中间聚电解质结合携带同样电荷并分散在其各自溶剂中的 CNT 和 ITO 纳米颗粒。

[0028] 图 8 是代表根据本发明的某些实施方案的组装过程的示意图, 其中没有使用中间聚电解质结合相反带电 (charged) 并分散在其各自溶剂中 CNT 和 ITO 纳米颗粒;

[0029] 图 9 显示了薄层电阻降低与根据本发明某些实施方案制备的 CNT-ITO 混杂膜和

CNT 膜的相继涂层的函数关系；

[0030] 图 10 是对于由生产状态的碳纳米管制成的 CNT 膜和根据本发明的某些实施方案制备的 CNT-ITO 混杂膜的薄层电阻和透光度的对比；

[0031] 图 11 显示了根据本发明的某些实施方案组装的 CNT-ITO 混杂膜的扫描电镜图 (40,000X)；

[0032] 图 12 显示了根据本发明的某些实施方案组装的 CNT-ITO 混杂膜的扫描电镜图 (60,000X)；

[0033] 图 13 显示了对于由根据本发明某些实施方案组装的纯化碳纳米管制成的 CNT 膜和 CNT-ITO 混杂膜的薄层电阻和透光度的对比；和

[0034] 图 14 显示了涂覆在柔性 PET 基材上的 CNT-ITO 混杂膜的照片。

[0035] 发明详述

[0036] 描述了在柔性塑料基材、刚性塑料基材和玻璃基材上形成碳纳米管-透明导电氧化物混杂涂层。

[0037] 图 1 是沉积在透明基材上的单层碳纳米管、薄束的示意图并且示意出了常规的导电透明 CNT 膜。图 2 是沉积在透明基材上的相同 CNT 层的横截面图。薄膜系统 100 包括透明基材层 110, 其上沉积了单层碳纳米管 120。该层可以非常薄, 例如, CNT 单层可以约 1.35nm 厚。

[0038] CNT-TCIN 混杂膜的结构

[0039] 通过将 TCIN 引入 CNT 网络提供高导电和光学透明的柔性薄膜。图 3 是俯视图并且图 4 是混杂层 200 的横截面图, 该混杂层 200 包括沉积在透明基材 220 上的排列成薄束的单层碳纳米管 210 (作为混杂的一部分)。混杂层进一步包括小的透明导电无机纳米颗粒 (TCIN) 230, 其分布于整个 CNT 单层 210 中。在一个或多个实施方案中, 在沉积 CNT 单层后进行 TCIN 的引入。单混杂层能具有至多约 20nm 的厚度, 并且能为至多 10nm 的厚度且例如约 2-5nm 的厚度。

[0040] 图 5 是增加厚度的 CNT-TCIN 混杂膜 500 的横截面视图。混杂多层可以从中等厚度到非常薄。例如, 膜可以具有约 5nm- 约 100nm 的厚度。在优选的实施方案中, 膜可具有约 20nm- 约 25nm 的厚度。

[0041] 如图 3-5 所示, 混杂膜含有透明导电氧化物 (TCO) 纳米颗粒 (例如 2nm-100nm 尺寸范围) 的纳米尺度混杂, 这些颗粒在碳纳米管网络中彼此相连。

[0042] TCIN 位于整个层中并且可以与一个或更多纳米管接触。可选择 TCIN 的尺寸以使其与混杂层的厚度相当。例如, TCIN 具有至多约 20nm 的颗粒尺寸, 例如约 2-5nm。

[0043] 在某些实施方案中, 混杂膜的上表面可以进一步沉积有尺寸为 1-2nm 的透明导电氧化物胶体 (TCOC)。可以用 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 Cd_2SnO_4 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{ZnO}:\text{B}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{ZnO}:\text{In}$ 等制备 TCOC。在某些实施方案中, TCOC 可能不形成跨混杂层上方部分的连续膜, 而仅用于填充某些似乎类似于空位的区域, 以填平可存在于混杂膜上的任何表面粗糙度。在某些实施方案中, 沉积在混杂层的上方部分的 TCOC 的平均厚度可为足够的厚度以使得机械强度 (脆性) 在可接受的范围 (例如 1-2nm 厚)。

[0044] 图 6 是这种结构的横截面示意性视图, 其显示出作为最上层的、尺寸 < 2nm 范围的 TCOC 600。该 TCOC 的小颗粒尺寸允许胶体颗粒透入混杂层的上方部分并形成平滑的上表

面。TCOC 的这种层能用于降低混杂膜的 RMS 表面粗糙度。例如,在 OLED 应用中,期望具有小于 2rms 的表面粗糙度。

[0045] 在一个或多个实施方案中,所述 (instant) 膜也具有约 10^{-2} 欧姆-cm 至约 10^{10} 欧姆-cm 的体积电阻。在其它实施方案中,膜具有小于约 10^{10} 欧姆/平方的表面电阻。优选地,膜具有约 $100-10^{10}$ 欧姆/平方的表面电阻。在其它实施方案中,膜具有小于约 2000 或小于约 1000 欧姆/方的表面电阻。例如,膜具有约 $10-2000$ 欧姆/方的表面电阻。

[0046] 在一个或多个实施方案中,包括混杂层的器件显示出优异透明度和低雾度。例如,所述膜具有至少约 60% 或 70% (例如 75-95%) 的总透光度和约 2.0% 或更小的可见光雾度值。在某些实施方案中,所述膜具有 0.5% 或更小的雾度值。总透光度是指在波长小于 1×10^{-2} cm 的电磁波谱中穿过膜的能量百分比,因此必然包括可见光波长。

[0047] 不想受缚于任何理论,相对于其它形貌例如具有单独碳纳米管层和单独 TCO 层的多层膜,这种具有连接于三维碳纳米管网络中的不连续 TCIN 的混杂层可以提供显著的优势。例如,TCIN 能增加层的导电性,这是因为其固有的导电性和/或通过建立跨过高接触电阻 CNT-CNT 连接的分流,而不在导电膜中引起光学透光度的任何损失。

[0048] 作为对比,在具有独特的 CNT 层和 ITO 层的多层结构中,电流趋于流过最小电阻的层,大多数略过较大电阻的层。这种效应将抵消通过本发明的混杂层可以获得的任何协同优势。其次,ITO 层将遭受单独 ITO 膜的弱机械强度。ITO 层可进一步产生裂纹、缺陷、针孔等并且以不期望的方式改变层叠堆积体的性能。而且,TCIN 的光学和电学性能严重依靠它们的平均颗粒尺寸。因此,匹配 TCO 层及相连接的 CNT 层的光学和电学性能的尝试具有重要的挑战,因为所得到的层不可避免地具有与起始 TCIN 不同的光学/电学性能。

[0049] 用于形成 CNT-TCIN 混杂膜的适宜材料

[0050] 为了制备具有一个组元是碳纳米管的混杂透明导电膜,可以使用任何即使在纳米尺度也具有足够电导率和光学透明度的导电材料。以举例的方式,适合的 TCIN 包括 ITO、 ZnO 、 Cd_2SnO_4 、 ZnSnO_3 及其它。典型的导电金属氧化物列于下表 1。可以使用不同的 TCIN 的混合物。特别地,透明导电无机纳米颗粒可以是 ITO。

[0051] 表 1 金属氧化物及其电学和光学性能

[0052]

材料	薄层电阻 ($\Omega/\square$)	可见光吸收系数
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	6	0.04
ZnO:F	5	0.03
Cd_2SnO_4	7.2	0.02
ZnO:Al	3.8	0.05
$\text{SnO}_2:\text{F}$	8	0.04
ZnO:Ga	3	0.12
ZnO:B	8	0.06
$\text{SnO}_2:\text{Sb}$	20	0.12
ZnO:In	20	0.20

[0053] 来源:R. G. Gordon, MRS Bulletin, 2000 年 8 月

[0054] 透明导电氧化物的体电阻率在其纳米颗粒形式可大于宏观固体或薄层形式的体电阻率多于 3 个数量级。光学透明导体的体电阻率可在 $1\text{--}1000\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的范围内并且它们的等离子波长可低至小于 $0.4\ \mu\text{m}$ 至大于 $> 1\ \mu\text{m}$ 。

[0055] 等离子频率是这样的频率, 高于该频率时载流子对电磁辐射不响应并且材料表现为透明电介质。低于等离子频率, TCO 反射和吸收入射的辐射。对于大多数透明导电材料, 等离子频率落入电磁辐射的近红外区 (R. G. Gordan, MRS Bulletin, 2000 年 8 月)。

[0056] 在某些实施方案中, TCIN 直径可为几十纳米至几个微米。在其它实施方案中, TCIN 在尺寸上可以是单分散的。

[0057] 在某些其它实施方案中, TCIN 可以具有任何所需的形状, 例如球形、长方形、棱形、椭球形、不规则体或以纳米棒的形式。在以纳米棒的形式时, 该棒的直径可以在几个纳米到几十纳米的范围内。它们的长径比可以低至 5 到几千。

[0058] 在某些实施方案中, 具有大于 1 的长径比的某些 TCIN 能降低用于通过碳纳米管网络的 TCIN 相互连接的渗透传导阈值, 因此进一步改善光学透明度。

[0059] 通过水解相应金属-有机前体可以形成以氧化物溶胶形式的 TCIN。可以通过不同的因子如浓度、温度和反应持续时间来控制 TCIN 的平均直径、颗粒分散度和长径比。

[0060] 在某些实施方案中, 可以通过范德华尔兹交互作用、共价交互作用、静电交互作用、离子交互作用、和 / 或任何其它合适的交互作用, 来使 CNT 和 TCIN 之间的交互作用适于展现出某些具有吸引力的彼此交互作用。

[0061] 例如, 可以使 CNT 和 TCIN 衍生 (derivatized) 以携带特定极性的电荷 (如正或负电荷)。例如, 用氨丙基三甲氧基硅烷对 TCIN 的表面的硅烷化能形成带负电的胺封端表面。与此相对, 用烷基溴封端的基团衍生 TCIN 能使它们带正电。

[0062] 在某些其它实施方案中, TCIN 能够用大浓度的表面化学物质进行官能化, 该表面

化学物质如能随后用于 TCIN 有机衍生的羟基。TCIN 能进一步改性以赋予其它的化学官能度,这对本领域技术人员显而易见的。某些可以自然地出现的或能在 TCIN 表面上制备的化学官能度的非限制性实例包括 -OH、-COOH、-NH₂、醚、酯、酰胺、-Cl、-Br 等官能团。

[0063] 在某些其它的实施方案中,可使透明导电氧化物的表面化学性质适于限制(tether)通过共价键连接的单壁碳纳米管的表面。

[0064] 在一个或更多个具体实施方案中,纳米管包括单壁碳基含 SWNT 的材料。SWNT 能通过多种技术形成,例如激光烧蚀碳靶、烃燃料的燃烧、烃的分解以及在两个石墨电极之间起弧。例如,Howard 等的美国专利 No. 5,985,232 描述了一种生产纳米管的方法,其中不饱和烃燃料和氧在低于大气压的燃烧室中燃烧,因此形成火焰。例如,Bethune 等的美国专利 No. 5,424,054 描述了一种通过将碳蒸气与钴催化剂接触制备单壁碳纳米管的方法。通过电弧加热固体碳产生碳蒸气,该固体碳可以是不定形碳、石墨、活化或脱色的碳及其混合物。考虑其它的碳加热技术,如激光加热、电子束加热和射频感应加热。Smalley (Guo T., Nikoleev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smally, R. E., Chem. Phys. Lett. 243 : 1-12(1995)) 描述了一种生产单壁碳纳米管的方法,其中石墨棒和过渡金属同时通过高温激光进行蒸发。Smalley (Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tonarek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E., Science, 273 :483-487(1996)) 也描述了一种生产单壁碳纳米管的方法,其中将含有少量过渡金属的石墨棒在炉中在约 1200℃ 下进行激光蒸发。报告所生产的单壁纳米管的产率大于 70%。美国专利 No. 6,221,330 (其全部内容通过引用并入本文) 公开了生产单壁碳纳米管的方法,其采用气态的碳原料和无负载的催化剂。

[0065] 在某些实施方案中,CNT 网络可以用长纳米管形成,例如具有长度大于 1、2、3、4 或 5 微米的纳米管。在其它的实施方案中,CNT 网络能用主要的金属纳米管或主要的半导体纳米管或其混合物形成。在某些其它实施方案中,可以选择纳米管使得纳米管的功函数(也就是从特定材料表面去除电子所需的最小能量)与 TCIN 的功函数相匹配。

[0066] 还可以以分散液的形式获得碳纳米管以便提供 CNT 墨。这种 CNT 分散液的例子可以从 Brewer Science, Rolla, MO 和 Carbon Solutions, Inc., Riverside, CA 及其它商购。作为替代,CNT 分散液能通过现有技术的方法或通过从原料碳纳米管开始的所有常规方法定制。

[0067] 单壁碳纳米管的电子结构和它们对涂覆基材以及透明导电氧化物纳米颗粒的亲合力也可以通过一种或多种相似的或不同类型的有机官能团的化学衍生进行调节。

[0068] 基材可以是任何导电的或非导电的材料,例如金属、硅、硅氧化物、塑料、有机聚合物、无机聚合物、玻璃、晶体、复合材料等。基材例如可以是透明的、半透明的、半透性的或不透明的。

[0069] 形成 CNT-TCIN 混杂膜的方法

[0070] 可以用任何适合溶剂从悬浮液向基材施加 CNT-TCIN 混杂膜。可以通过从 CNT 和 TCIN 的各自分散液对其交替沉积形成 CNT-TCIN 混杂膜。

[0071] 在某些实施方案中,可以使用具有在适合溶剂中的约 0.005 重量% -1 重量% CNT 的 CNT 分散液。在某些实施方案中,可以使用具有在适合溶剂中的约 0.005 重量% -1 重量% TCIN 的 TCIN 分散液。对本领域技术人员显而易见的是,可以使用合适的分散液/溶

液浓度,这对本领域技术人员是显而易见的。

[0072] 在 CNT 和 TCIN 之间交替沉积的数量可以根据需要控制。例如, CNT : TCIN 的比例可以在约 10 : 90-90 : 10 之间,以重量计。当 CNT 的存在量低时,膜可能损失某些由碳纳米管提供的柔韧性和机械强度。当在混杂层中 TCIN 的量低时,材料的电导率提高受到损害。因此,选择合适的材料平衡以提供在层中所需的机械和电性能的平衡。

[0073] 可以选择层的数量和每个层的密度以获得目标的表面覆盖率。在一个或多个实施方案中,CNT 和 TCIN 的相对表面覆盖率可以为约 10 : 90-90 : 10,并且在某些实施方案中,表面覆盖率可以为约 1 : 1。总表面覆盖率可以为约 10% - 约 100%。典型的单层可以提供至多约 15% (CNT 和 TCIN 结合) 的表面覆盖率。

[0074] 如果期望较厚的层以降低整体表面电阻,则可以向基材施加多个混杂层以获得较厚的混杂膜(例如参见图 5)。

[0075] 可以使用附加的黏结剂材料以组装所需的 CNT-TCIN 结构。图 7 显示了组装本发明的 CNT-TCIN 混杂膜的一个实施方案。如图所示,透明基材 700 可以用黏结剂材料 710 预处理,该黏结剂材料例如聚合物、低聚物、小的有机分子、大的有机分子或带有一种特定电荷(例如带正电的)的聚电解质。在清洗和干燥循环后,可以使具有黏结剂的基材浸入 CNT 溶液 730 中(步骤 720),其中 CNT 可以带有与黏结剂材料相反的电荷(例如带负电)。在清洗和干燥循环后,然后可使 CNT 涂覆的基材再次浸入黏结剂材料 710 中(步骤 740),随后进行另外的清洗和干燥循环。此后,可以使涂覆的基材浸入 TCIN 溶液 760 中(步骤 750),其中 TCIN 可以带有与黏结剂材料相反的电荷(例如带负电),随后进行清洗和干燥的循环。这些步骤可以按期望的和如图 7 所示的循环过程进行重复。当 CNT 和 TCIN 都携带有同样的电荷而黏结剂材料带有相反电荷时,这样的实施方案可特别有用。

[0076] 在另一个实施方案中,当 CNT 和 TCIN 在它们各自的溶液中携带有相反的电荷时,CNT-TCIN 混杂膜可以不用任何黏结剂材料形成,如图 8 中所例示的。如图所示,可以使透明基材 700 浸入 CNT 溶液 800 中,其中 CNT 可以是带正电或带负电的。在清洗和干燥循环后,然后可使 CNT 涂覆的基材浸入 TCIN 溶液 810 中,其中 TCIN 带有与溶液 800 中的 CNT 的电荷相反的电荷。在清洗和干燥循环后,这些步骤可以按期望的和如图 8 所示的循环过程进行重复。

[0077] 如所述,数个不同的实施方案是在本领域技术人员的范围内以形成本发明的 CNT-TCIN 混杂膜。

[0078] 不想受理论的束缚,由此形成的混杂层区别于通过由单分散液沉积形成的混杂层,因为:

[0079] (a) 形成稳定的 TCIN 分散液所需的条件可以不同于形成稳定的 CNT 分散液所需的条件(例如溶剂的选择、pH、离子强度、浓度等)。每种分散液所需的条件可能不相容,从而导致静止的(standing)一种或另一种物质的瞬时絮凝;并且

[0080] (b) 从溶液施加透明导电无机纳米颗粒涂层的条件可能与从稳定的分散液施加 CNT 涂层所需的条件不相容(例如表面处理、温度、流动稳定性等)。不相容的条件可导致涂覆期间一种或其它物质的絮凝。

[0081] 而且,不想受理论的束缚,图 7 和 8 所描述的相继沉积步骤可以在适合的条件(例如,在墨的某一浓度、沉积速率、温度、粘度等)下执行,这些条件有利地形成本发明的形貌

(例如参见图 3 和 4), 而不是常规技术所描述的多层膜。例如, 通过使用带电荷的 TCIN, 能使 TCIN 彼此排斥并且所用的低溶液浓度能确保防止 TCIN 的团聚以防止形成如常规技术中的连续层。本发明的这种技术不同于各种喷涂、旋涂、刮涂、喷墨印刷等技术, 这些技术通常形成连续膜。

[0082] 应用

[0083] 用于这样制备的 CNT-TCIN 混杂膜光学性能的考虑的波长范围可以是深 UV-UV (190-400nm)、可见光 (400-800nm), 或者红外辐射 (800-1800nm) 以及它们在连续或不连续部分的组合。该 CNT-TCIN 混杂膜可以具有许多应用, 从 OLED、楼宇的热镜、光调制器、触摸屏、RF 天线、RF 标签到许多其它的商业和军事应用。

实施例

[0084] 实施例 1 : 从生产状态的 CNT 制备 CNT 墨

[0085] 通过向 200mg 聚磺聚苯乙烯在 100ml 去离子水中的溶液添加 100mg 生产状态的商业单壁碳纳米管制备了由带负电、未纯化碳纳米管组成的 CNT 墨。将混合物在超声发生器浴中进行超声处理 12h。将混合物静置 48 小时并且倾析上清液并装瓶。

[0086] 实施例 2 : 从纯化的 CNT 制备 CNT 墨

[0087] 通过向 200mg 聚磺聚苯乙烯在 100ml 去离子水中的溶液添加 50mg 纯化状态获得的商业单壁碳纳米管制备了由带负电、纯化碳纳米管组成的 CNT 墨。将混合物在超声发生器浴中进行超声处理 12h。将混合物静置 48 小时并且倾析上清液并装瓶。

[0088] 实施例 3 : ITO 墨的制备

[0089] 通过向 100ml 去离子水中添加 50mg 具有平均尺寸 50nm 的收到状态的商购 ITO 纳米颗粒 (Alfa-Aesar) 制备了由带负电 ITO 纳米颗粒组成的 ITO 墨。通过添加盐酸将溶液的 pH 值调节为 3。将混合物在超声发生器浴中进行超声处理 1h 并且其形成存贮稳定的悬浮液。将混合物原样使用, 而没有进一步的离心或倾析步骤。

[0090] 实施例 4 : 聚合物粘结墨的制备

[0091] 通过在去离子水中溶解 0.1% 重量份的 2-羟乙基纤维素 (M. Wt1, 300, 000) 制备了聚合物墨 (具有带正电的聚合物), 以用作在 CNT 和 ITO 纳米颗粒之间的黏结剂材料。

[0092] 实施例 5 : 用来自生产状态的 CNT 的 CNT 墨制备 6-5 层堆积体

[0093] 在图 7 中显示了逐层沉积 ITO 和 CNT 的示意图。使预清洁的玻璃基材 (700) 浸渍在聚合物墨中两分钟, 随后在去离子水中清洗, 随后在 CNT 墨 (730) 中浸渍两分钟, 随后在去离子水中清洗。在每次去离子水清洗后用轻柔的吹风干燥基材。然后, 将涂覆的基材再次浸渍在聚合物墨中, 随后在 ITO 墨 (760) 中浸渍两分钟。在重复图 7 所示的全部过程之前, 将基材再次用去离子水清洗并吹风干燥。在这样交替的添加 CNT 和 ITO 各自五层后获得了 CNT-ITO 混杂膜。

[0094] 在添加了每个 CNT、ITO 和聚合物层后, 按如下方式测量了样品的薄层电阻和光学透光度。

[0095] 采用四探针电气设备 Lucas S-302-4 四点探测台用 SP4-40085TBY 端头进行膜电阻测量。将探测台与 Agilent3440A 数字万用表相连以测量电阻。观察到的电阻值乘以几何修正因子 4.53 以获得报告的以单位欧姆 / 方表示的薄层电阻。用 Agilent Technologies

8453UV-Vis Chem Station 分光测光仪测量透明导电膜的光学性能。在 550nm 波长下观察到了所报告的透光度值。

[0096] 在图 9 中显示了随着 CNT 和 ITO 涂层交替添加对于混杂膜和仅 CNT 对照膜的薄层电阻降低。在图 10 中显示了同组膜的薄层电阻 - 透光度数据。连续的线表示 CNT-ITO 混杂膜且点线表示仅 CNT 的膜。对于图 10 中的混杂膜,数据点 1、3、5、7 和 9 表示 CNT 沉积且 2、4、6、8 和 10 表示在 CNT 网络顶部的 ITO 沉积。图 9 和 10 显示出通过用导电碳纳米管进行 ITO 纳米颗粒的电“布线”构建混杂系统。

[0097] 在等同条件下采用仅用 ITO 纳米颗粒墨(至多 8 个涂层)和聚合物墨制备的膜进行对比试验,得到了非导电性的系统(无穷大的薄层电阻),进一步证明了混杂膜中用 CNT 的三维交互连接的 ITO 纳米颗粒的电“布线”。

[0098] 然后将混杂膜在空气炉中在 300℃ 下退火 1 个小时以烧去聚合物。作为外来杂质存在的聚合物墨通过热退火部分去除,从而得到更加透明并且更低电阻的膜,对于 CNT-ITO 混杂,该膜以数据点 11 表示。

[0099] 仅含 ITO 纳米颗粒(至多 8 个涂层)的对比样品也进行退火并且再次显示无穷大的薄层电阻,从而证明聚合物黏结剂材料不是观察到的对比样品电性能的原因。

[0100] 实施例 6 :结构和形貌

[0101] 使用 FEI Nova Nanolab 双束 FIB/SEM,通过扫描电镜在不同的放大倍数下检测了退火后的 CNT-ITO 混杂膜的表面形貌。

[0102] 在图 11 和图 12 中分别显示了以 ITO 作为顶层的 CNT-ITO 混杂膜分别在 40,000 和 60,000 放大倍数下的电子扫描照片。

[0103] 实施例 7 :使用来自纯化的 CNT 的 CNT 墨制备 6-5 层堆积体。

[0104] 将预清洁的玻璃基材浸渍在聚合物墨中两分钟,随后在去离子水中清洗,随后在由纯化的 CNT 制成的 CNT 墨中浸渍两分钟,随后在去离子水中清洗。在每次去离子水清洗后用轻柔的吹风干燥基材。然后,将涂覆的基材再次浸渍在聚合物墨中,随后在 ITO 墨中浸渍两分钟。在再次重复整个过程直到交替放置纯化 CNT 墨的 7 个涂层和 ITO 墨的 6 个涂层之前,将基材再次用去离子水清洗并吹风干燥。如前面实施例所描述那样,进行电测量和透光度测量。最终混杂膜显示出在大于 0.85 的透光度下薄层电阻小于 1000 欧姆/方,如图 13 所示。

[0105] 实施例 8 :沉积在柔性塑料基材上的 CNT-ITO 混杂的制备。

[0106] 使从商业膜样品上切下的 3"×1" 尺寸的对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基材浸渍在聚合物墨中两分钟,随后在去离子水中清洗,随后浸渍在 CNT 墨 (730) 中两分钟,随后在去离子水中清洗。在每次去离子水清洗后用轻柔的吹风干燥基材。然后,将涂覆的基材再次浸渍在聚合物墨中,随后在 ITO 墨 (760) 中浸渍两分钟。将基材再次用去离子水清洗并吹风干燥。重复该过程,直到具有 9 个 CNT 涂层和 8 个 ITO 涂层的混杂膜交替到形成最终样品。该样品显示出 85% 的光学透光度和 1500 欧姆/方的表面电阻。在图 14 中显示了从 3"×1" 基材上切下的混杂膜的一部分的照片。

[0107] 经回顾本发明的说明书和实施方案,本领域技术人员将理解在执行本发明时可以进行修改和等效替代而不偏离本发明的实质。因此,本发明并不限于上面清楚描述的实施方案,而仅受限于随后的权利要求。

[0108] 要求保护的是：

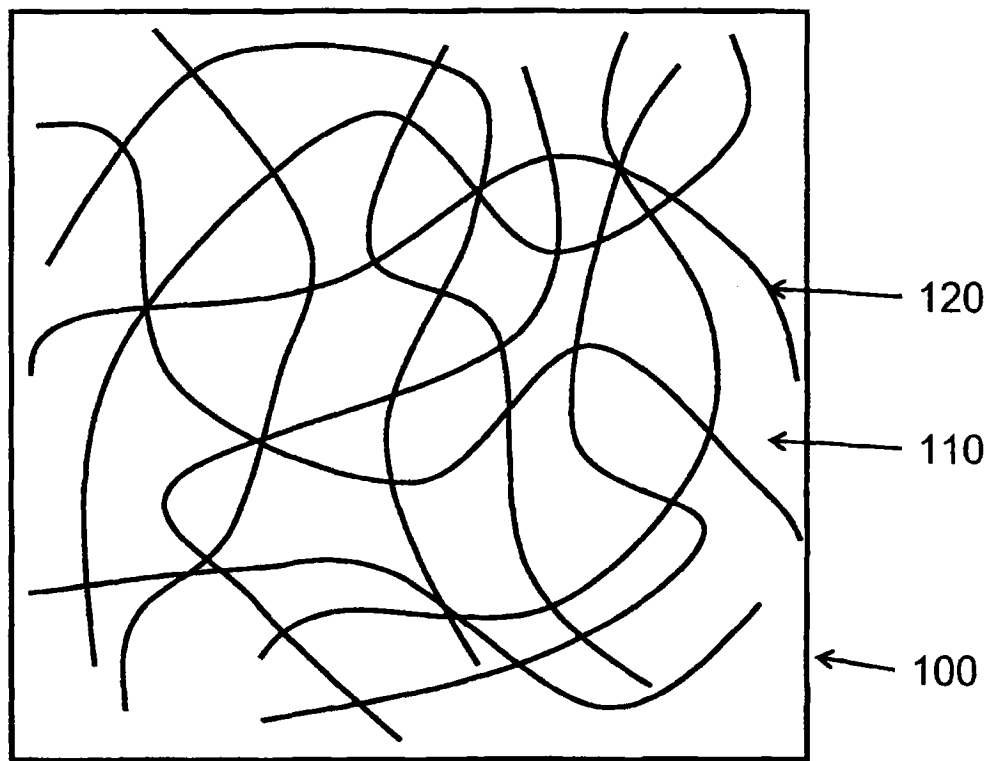


图 1

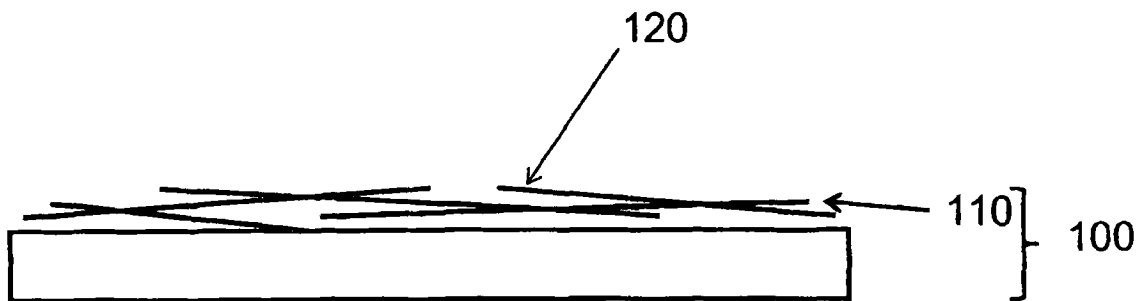


图 2

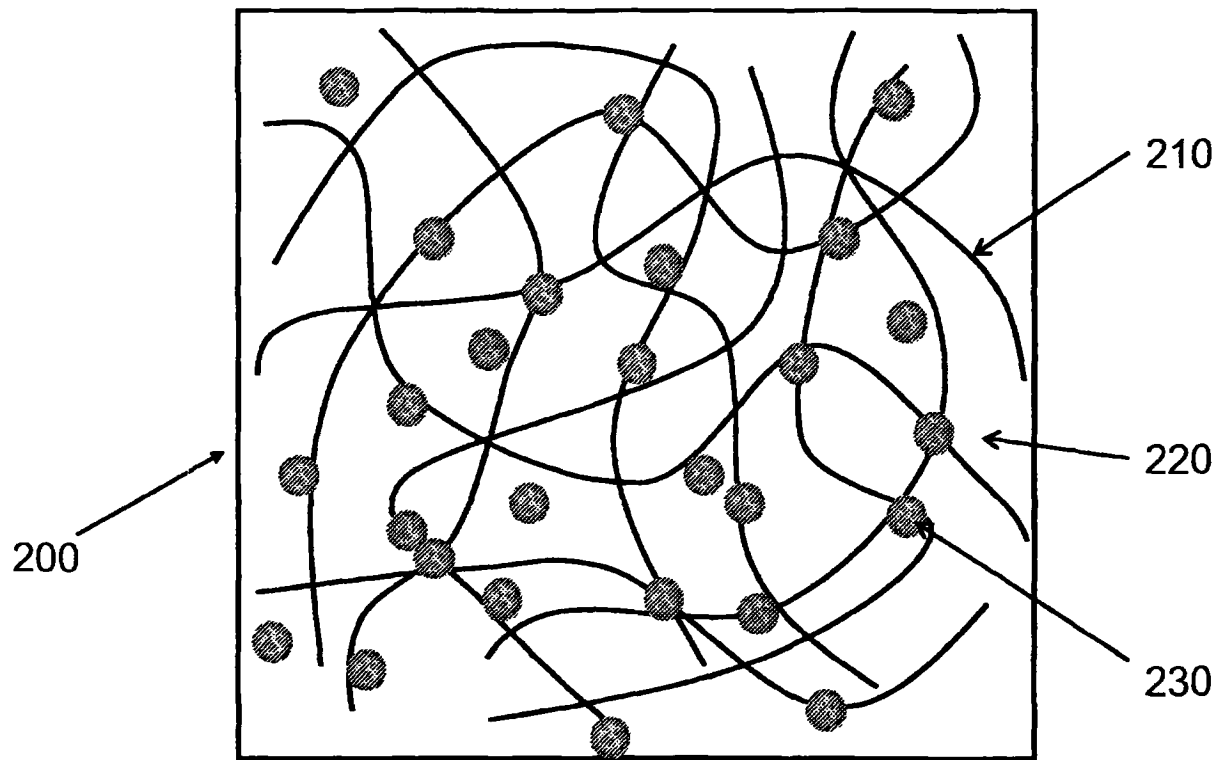


图 3

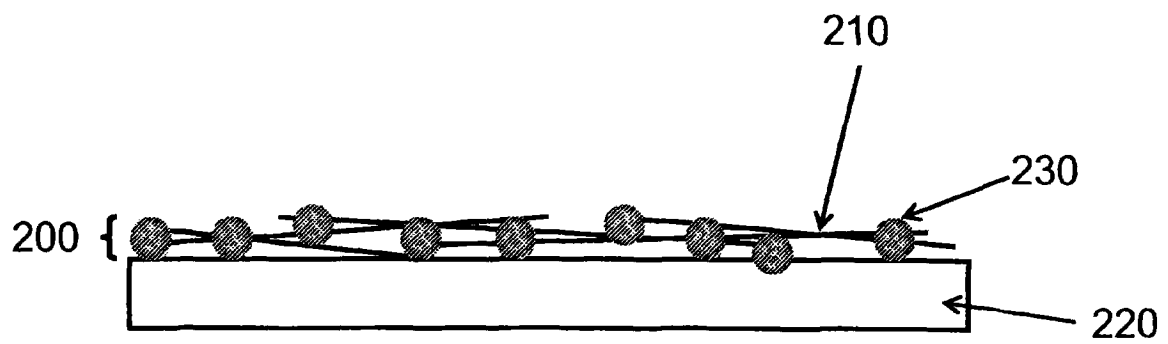


图 4

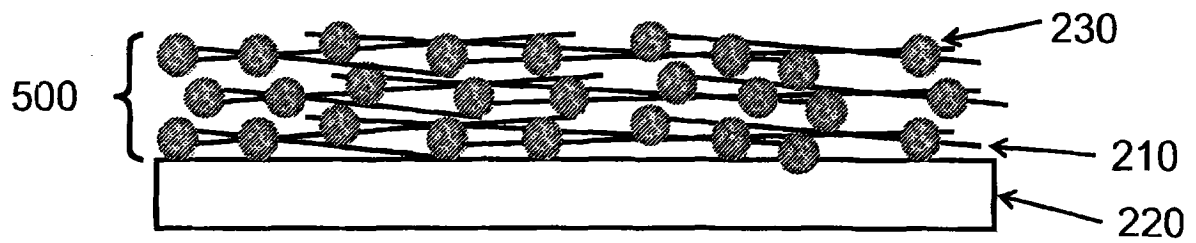


图 5

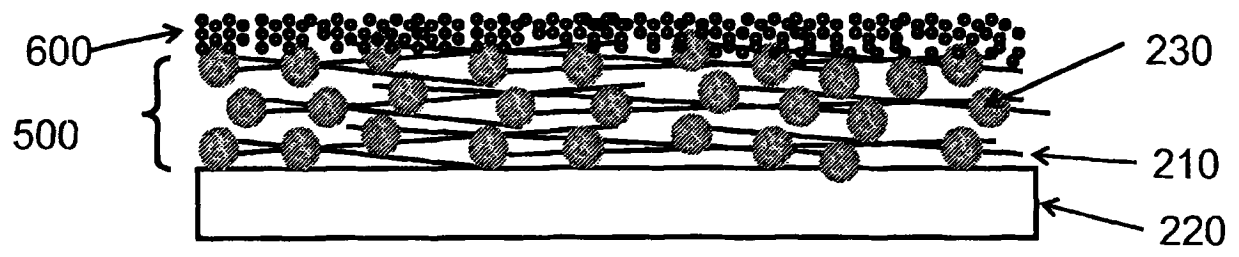


图 6

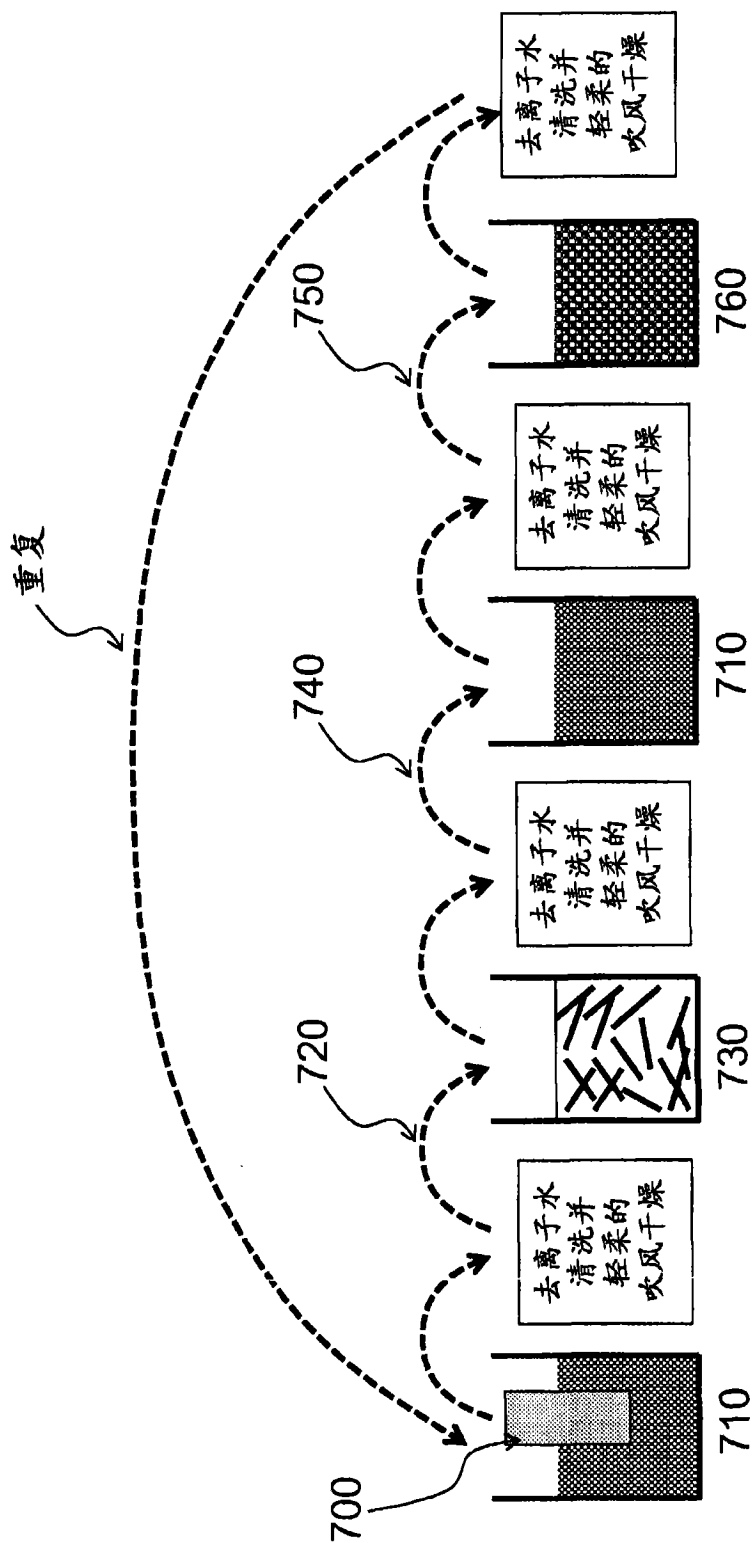


图 7

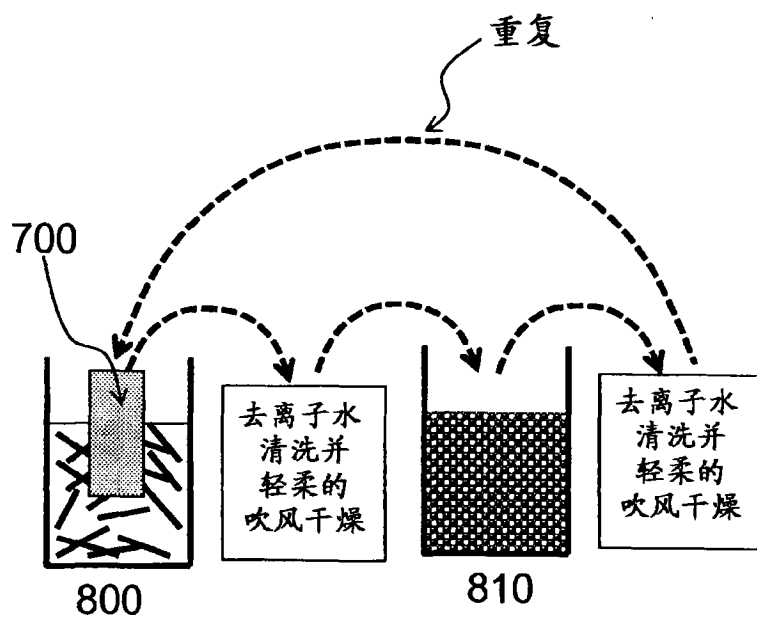


图 8

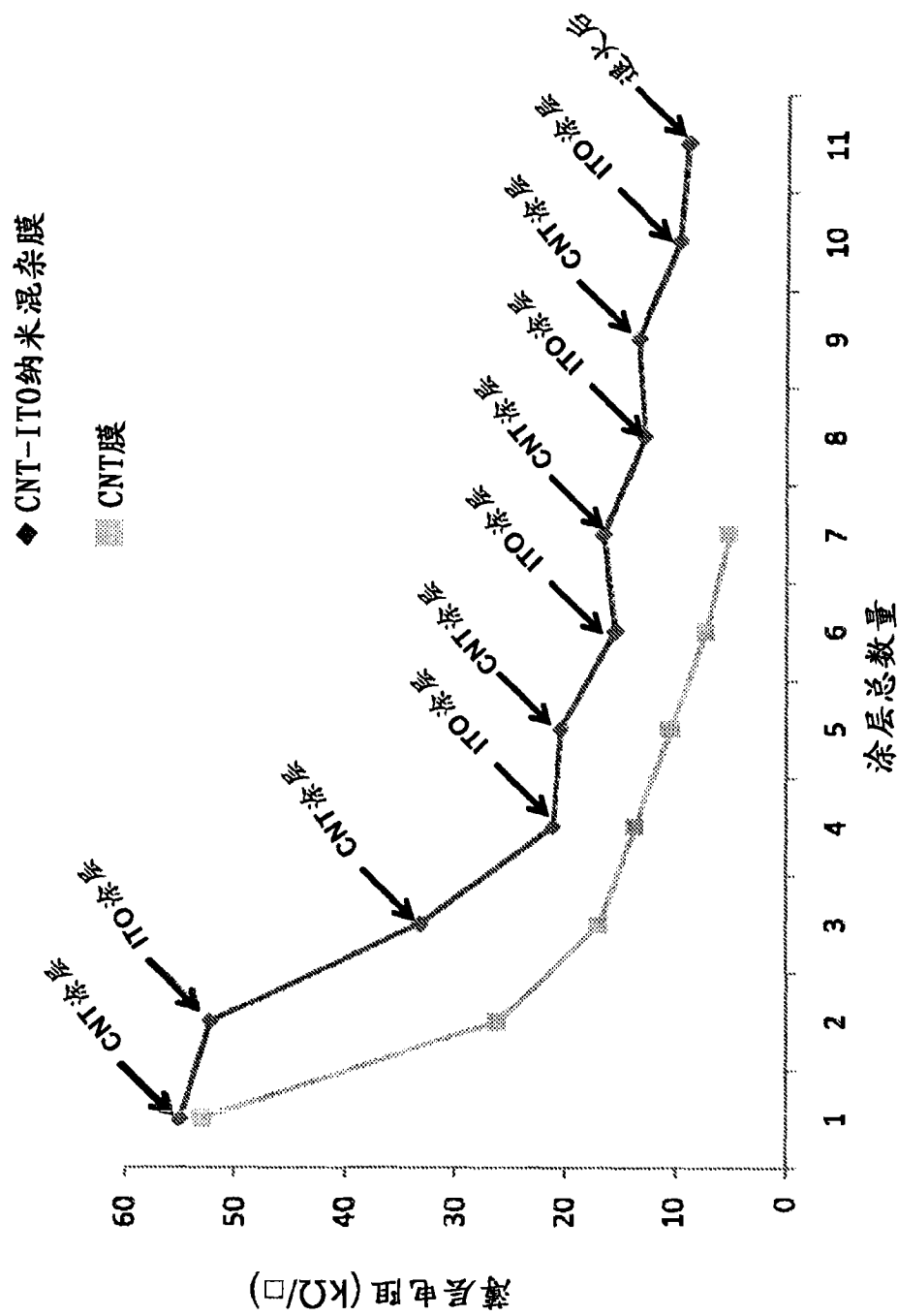


图 9

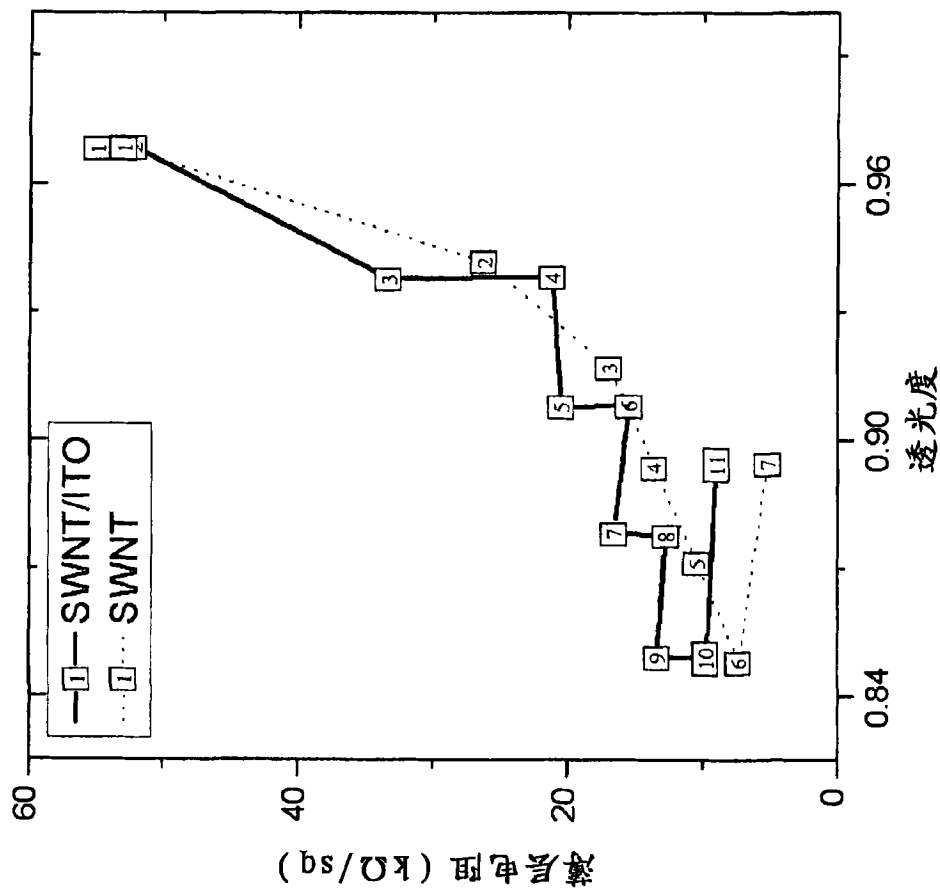


图 10

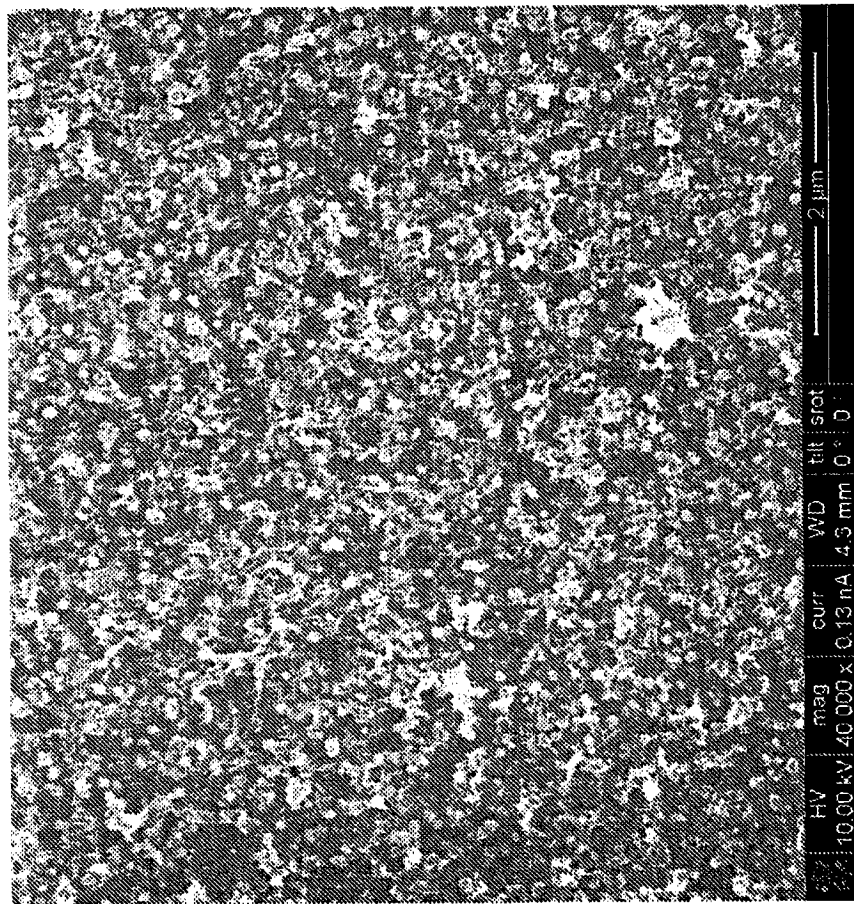


图 11

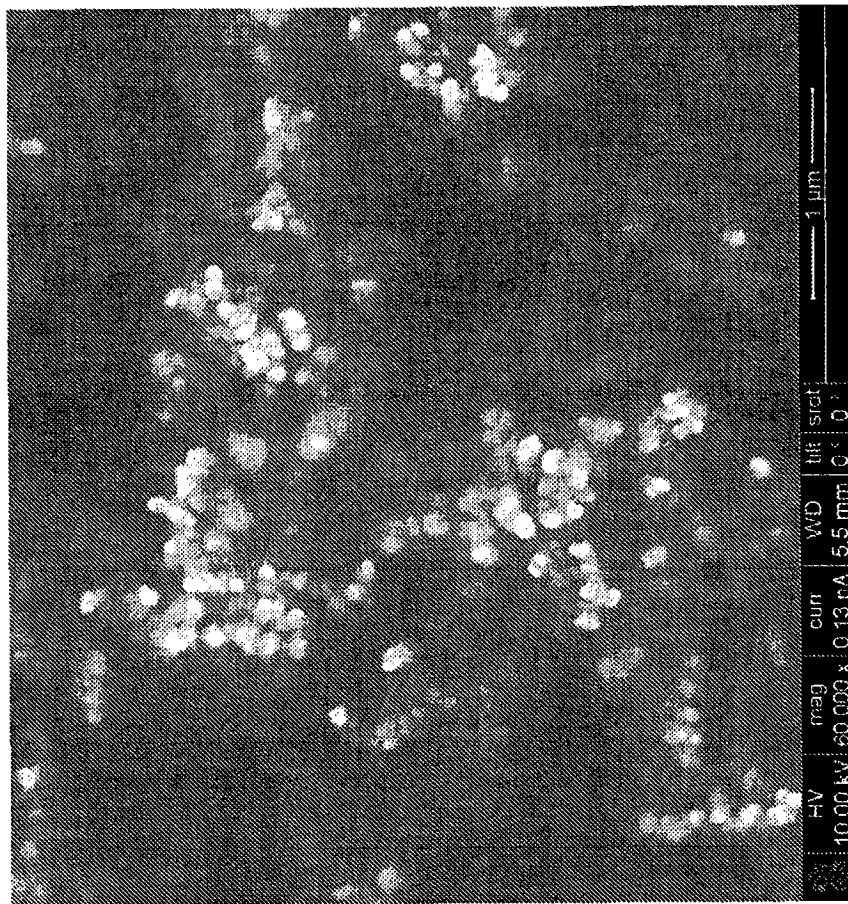


图 12

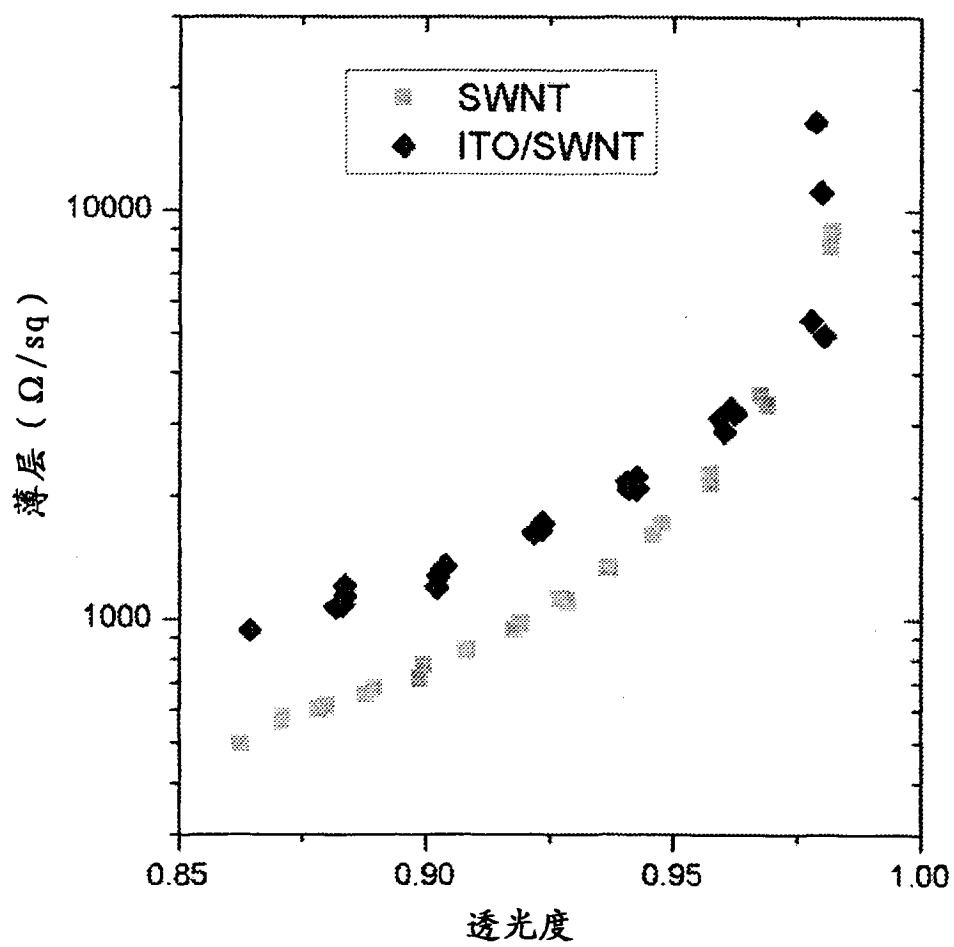


图 13

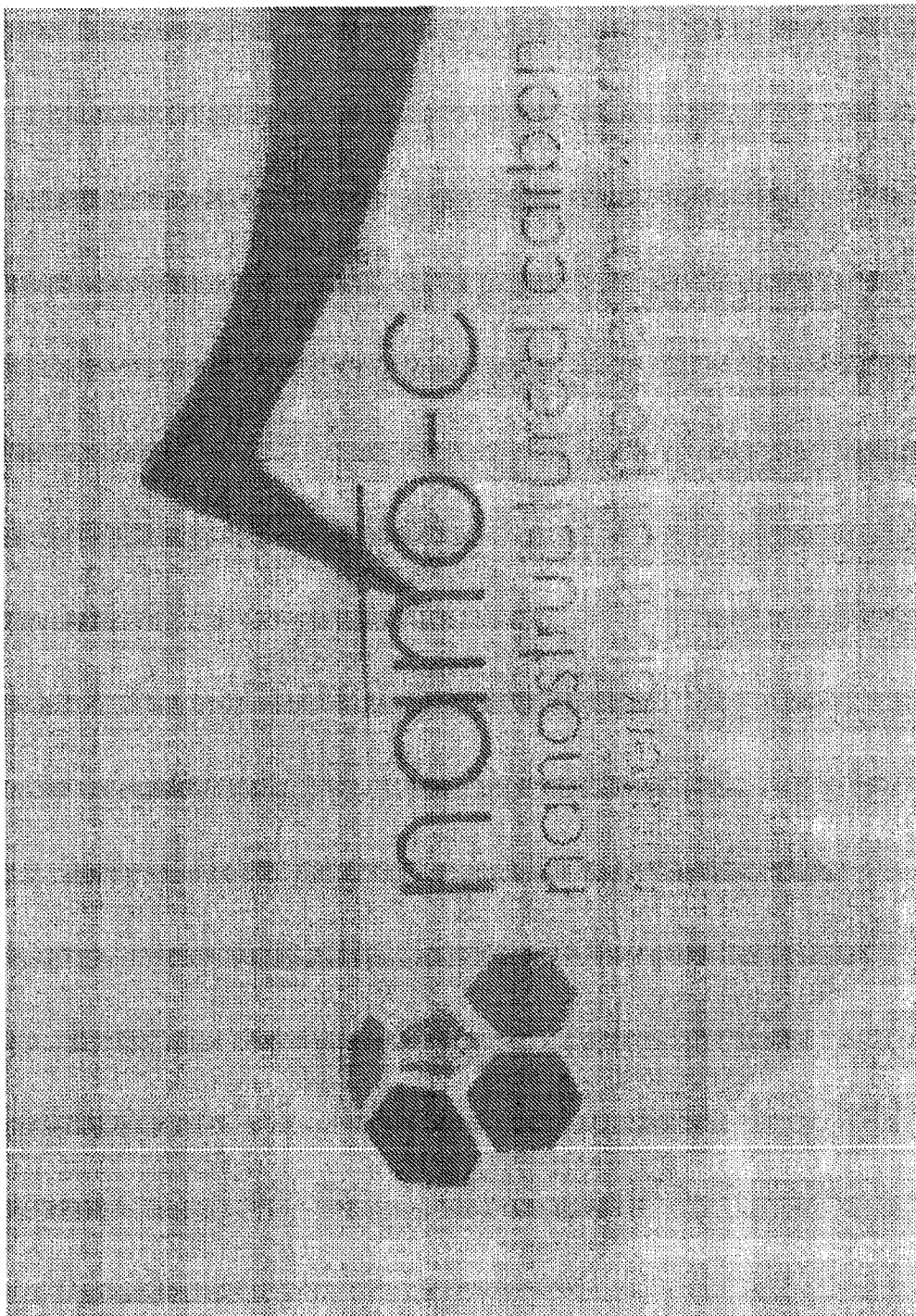


图 14