

纳米金属网格柔性透明电极透明电热片

摘要：金属网已经成为一类重要的柔性透明电极。我们报告了使用最近发现的五边形族平铺的新型非对称网格的特征。通过光刻，金属蒸发（Ti 10 nm，Pt 50 nm）和剥离，在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯基板上制造了微米级的筛网。评估了三种不同的设计，每种设计具有相同的细分图案和线宽（5 μm ），但基本五边形单元的尺寸不同。这些设计分别对应于金属图案的面积覆盖率，分别为 27%（Design#1），14%（Design#2）和 9%

（Design#3）。对于拉伸应变和压缩应变均观察到良好的机械稳定性。经过 1,000 次弯曲后，承受拉伸应变的器件显示出的电阻分数在 8%至 17%的范围内增加，而 Design#2 观察到的变化最小。经受压缩应变的器件显示出分数电阻在 0%至 7%的范围内增加，对于 Design#1 观察到最佳结果。五边形金属网格设备经由焦耳加热可见透明加热器的性能也被评估。在低电压（5 V）下以快速响应时间（ ~ 20 s）和高热阻（ 168 ± 6 $^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$ ）达到 88 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ 的饱和温度。最终，成功地展示了在 5 V 下 45 s 的除冰效果，该冰位于放置在 PET 基材顶部的玻璃样板上。

1. 介绍

透明导电电极广泛用于薄膜太阳能电池¹，液晶显示器，²触摸屏显示器³和无机/有机发光二极管⁴等应用中。铟掺杂的氧化锡（ITO）由于其高的光学透明性和低的薄层电阻。⁵ITO膜（700 nm厚）沉积在刚性和柔性基板上，产生的光学透明度介于78%和85%之间（在可见光范围内平均）电磁波谱（不包括衬底的贡献），以及相应的薄层电阻 R_{sheet} ，值在 $6\Omega/sq$ 和 $9\Omega/sq$ 。⁶之间，但是ITO的脆性以及铟成本的上涨很可能会阻止这些缺点导致人们对柔性透明电极的大量替代材料和体系结构进行了研究。迄今为止，潜在的候选材料包括石墨烯，⁹⁻¹⁰碳纳米管，¹¹⁻¹³导电聚合物¹⁴⁻¹⁵和金属纳米线网络¹⁶⁻¹⁷。

单层石墨烯具有约97.7%的高本征光学透明度（测得的透明值介于97.1-97.5%之间）和良好的机械性能。^{10, 18-23}然而，单层石墨烯的约 $6\text{ k}\Omega/sq$ 的本征薄层电阻太大。透明电极和稳定的吸附物掺杂策略的发展已被证明具有挑战性。石墨烯对环境吸附物的敏感性以及使用化学气相沉积（CVD）沉积的大面积石墨烯转移产生的工艺残留物也对商业应用构成了重大障碍。²⁴⁻²⁵据报道，高质量单层石墨烯的薄层电阻值范围很大（ $R_{sheet} \sim 125\text{-}1,200\Omega/sq$ ）反映了这些挑战。^{10,20-21}

掺入导电聚合物支撑基质中的碳纳米管具有足够的机械柔韧性，并具有低成本制造的潜力。

根据纳米管质量（长度，直径和手性分布），浓度，掺杂水平和管内结，已经报道了在 50-500 Ω /sq 范围内的透明度值在 63%到87%之间^{12, 29-304,30-31}导电聚合物，例如聚(3,4-乙撑二氧噻吩)：聚苯乙烯磺酸 (PEDOT: PSS)，可以水分散液形式在市场上买到，并且可以通过涂布或印刷方法经济高效地制造。据报道，对于 100 nm厚的PEDOT: PSS 薄膜，其抗热阻 R_{sheet} 为 $\sim 750\Omega$ /sq，透明度为 87%。³⁴通过添加高沸点溶剂可以改善这些薄膜的导电性能 ($R_{sheet}\sim 65-176\Omega$ /sq, $T\sim 80-88\%$)³²或酸 ($R_{sheet}\sim 39\Omega$ /sq, $T\sim 80\%$)。³⁵ 尽管透明性和机械柔韧性高，³⁶聚合物薄膜经常由于以下原因而遭受不稳定的薄层电阻热应力和环境应力。³⁷

金属纳米线网络还允许使用基于溶液的工艺来制造透明导电电极。据报道，薄层电阻值在 6.5-38.7 Ω /sq 之间，透明度值在 85-91%之间。^{16, 38} 然而，金属纳米线网络薄膜具有较高的表面粗糙度，并且具有较大的分数大的光散射（即雾度）纳米线。³⁹⁻⁴⁰

网格图案金属膜已成为透明导电电极市场的有希望的候选者。⁴¹ 透明度和薄层电阻可以通过改变网格几何形状，线宽，金属厚度以及使用具有不同电阻率值的金属来控制。线宽 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 的使用是有利的，因为肉眼无法察觉。⁴²⁻⁴³ 此属性允许在需要清晰可见性的应用中潜在地使用金属网格。

最近有关超薄金属网的研究工作集中在对称几何体上，例如

圣柏林 等人将其作为正方形^{41, 44}和六边形⁴⁵⁻⁴⁶以及诸如 UV 光刻,⁴²纳米压印光刻⁴⁷的图案化技术和诸如滚动掩模光刻的新型技术。报告的方形金属网孔(~50 nm 厚的 Ni, 线宽 20 μm 的线宽)位于 2 纳米厚的熔融石英基板上的 Ni 层上, 通过 UV 光刻进行图案化, Rsheet 值为~52Ω/ sq, T 约为 74%。⁴¹六角形铜 Kim 等人已经报道了使用 UV 光刻技术构图的金属网(~62 nm Cu, 线宽 1 μm 线宽)。当涂覆铝掺杂的氧化锌覆盖层时, Rsheet 的值为 Rsheet~6.2Ω/ sq, T 的值为~91%。⁴⁵Rolith Inc.制造了亚微米级的方形 Al 金属网(~300 nm 至 500 nm 厚)线宽(~300 nm)使用新颖的“滚动掩膜”光刻方法, 产生具有低薄层电阻(~3.5Ω/ sq), 高透明性(~96%)和低雾度(4-5%)的器件。⁴⁹

尽管已经报道了关于金属网的对称图案的大量工作, 但是很少有关于非对称金属网的报道, 例如晶界光刻。据我们所知, 还没有关于均匀非对称设计的报道。据报道, 2015 年末出现了一类新型的可以在 2D 平面上平铺的不对称五边形。⁵⁰新发现的不对称五边形的晶胞由 12 个五边形阵列组成, 并且是不唯一的。使用不对称的金属网孔几何形状可能具有在应变时分配力的潜在能力, 从而改善了这些设备的机械稳定性。这对于在变形或不平坦的表面上集成柔性光电器件特别重要。

近年来, 人们提出了一种有希望的应用, 将金属网用作 ITO 的替代候选材料在可见光透明加热器技术中的应用。^{5, 51}可见光透明加热器用于汽车窗户, 广告板和航空显示器的除冰和除霜,⁵²⁻⁵⁵除了视觉透明性以外, 还要求低薄层电阻以在室温下达到较高的稳态“饱和”温度

可接受的工作电压。

在此，我们报告使用一类新的五边形进行镶嵌的不对称金属网格的电学特性。⁵⁰ 评估了三种不同的设计，每种设计具有相同的镶嵌图案和线宽（5 μm），但基本五边形的尺寸不同单元。评估机械稳定性的拉伸应变和压缩应变。我们还报告了五角形金属丝网设备作为可见透明加热器的性能。

2. 实验部分

铂金属网的制造。在 125 μm 厚的热稳定聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）基板“Melinex”（Dupont Teijin UK，项目编号 ST504）上对金属网状器件进行构图。使用 70 毫米 x 70 毫米大小的部件进行处理。使用 Laurell WS400 旋转器以 3,000 转/分钟（RPM）的速度将六甲基二硅氮烷（HMDS）旋涂在基材上 50 s，以促进抗蚀剂附着。将 LOR3A（正性抗蚀剂）以 3,000 RPM 的速度在基板上旋转 50 s，以产生 ~300 nm 的标称厚度，然后在电热板上在 150 °C 的温度下烘烤 3 分钟。再次以 3,000 RPM 施加 HMDS 50 s，然后以 3,000 RPM 施加 S1805 50 s，以产生 ~450 nm 的所需厚度。然后将其在 115 °C 的热板上烘烤 2 分钟。然后将基板放置在 Karl Suss MA1006 掩模对准器中，并通过紫外线（UV）辐射将晶片暴露在暗场铬掩模（Compugraphics）中 3.5 s（曝光剂量 ~35 mJ / cm²）。使用 MF319 显影剂将图案显影 45 秒钟，然后立即将其置于去离子水（DI）中以终止反应。然后将基板放置在 Temescal FC2000 电子束蒸发器系统中。在蒸发之前，将室抽至约 5×10⁻⁷ 托。蒸发 10 nm Ti 粘附层（约 0.3 nm / s），然后蒸发 50 nm Pt（约 0.5 nm / s）。通过将晶圆放入 90 °C 的 R1165 抗蚀剂去除剂中，然后用去离子水冲洗并吹干，可以剥离金属覆盖的光致抗蚀剂。

用氮气干燥。单个网状器件的尺寸为 7 mm x 11 mm（芯片总尺寸为 12 mm x 15 mm），带有两个用于两个端子电阻测量的宏电极（7 mm x 2mm）。使用四个尺寸为 2 mm x 2 mm（相同的线宽和开口面积）的较小的网状器件进行四端子薄层电阻测量。

表征。使用连接到 LakeShore Desert TTPX 探针台（10 mV – 200 mV 偏压）的 Agilent E5270B 参数分析仪，在室温下于环境条件下于室温下进行的四端电流-电压测量，评估了 Pt 网格设备的初始薄层电阻（ R_{sheet} 值电压范围）。相同的设置用于两个端子的电阻测量。使用紫外可见分光光度计（PerkinElmer Lambda 950）在 400 nm 波长范围内测量透明度和分数光散射（即雾度）数据（500 – 800 nm）。引用的透明度值是在 550 nm 的波长下获得的。积分球设置被用来测量网格设备的透射光和散射光，以评估装置的雾度。为了测试网状装置的机械稳定性，将它们手动弯曲到空气中的已知曲率半径（约 3.8 毫米）。每 200 个周期（最多 1,000 个弯曲周期）定期测量两个端子的电阻。使用 Leica DMRB 显微镜以透射模式以 5 倍，10 倍和 50 倍放大倍数拍摄光学显微镜图像。

为了测试用作透明加热器的五边形网状装置的可行性，将细薄的水雾喷洒到 1 cm x 1cm 的玻璃试样（1.2 毫米厚）上，随后将其保持在液氮蒸气上方。重复此过程几次，直到冰层厚度变大（观察到 ~0.5mm）。然后将玻璃基板放在连接到电源（Aim – TTi EX752M）的网格设备上，然后施加恒定的偏置电压。使用 FLIR ONE Thermal Imager 获得热图像和温度与时间的关系图

(120 x 160 像素分辨率, 工作距离 ~ 4.5 厘米) 连接到 Android 智能手机。使用 FLIR Tools 软件进行数据分析。FLIR 的准确性表 S3 中的支持信息中给出了与温度探头 (IKA Werke ETS-D4) 相比的一个温度读数。

3. 结果与讨论

如实验部分所述, 在 PET 上制造具有 5 μm 固定线宽和金属厚度 ($Ti \sim 10 \text{ nm}$, $Pt \sim 50 \text{ nm}$) 的器件。金属网装置的目标是将网本身的透射阈值定为较低的 70%, 即较大的金属面积覆盖率。金属网格结构的透明度 T_{mesh} 可以从几何设计中得出, 近似为:

$$T_{\text{网格}} \approx 1 - A_{\text{金属}}/A \quad \text{等式 1}$$

总计

其中 $A_{\text{金属}}$ 是单位电池内被金属覆盖的面积, A 总是单位电池总面积。

图中显示了新发现的不对称五边形设计在透射模式下的 10 倍光学显微镜图像。图 1a. 对于这个特定的五边形, (非唯一) 晶胞由十二个五边形的阵列组成 (一个示例用灰色阴影表示)。根据等式 1,

五角形网格的预期内在透明度 $T_{\text{啮合}}$ 估计为:

$T_{\text{啮合}} \approx (1 - 1.36 w / d)$ (等式 2),
其中 w 是网格的线宽, d 是最小边的长度 ($w \ll d$, 请参见
辅助信息部分 S1 进行推导)。

改变 d 边的长度以评估 3 个设计, 这些设计从较低的透射阈值开始具有不同的透明度值。使用公式 2 估算各个网格设计的固有透明度值 (T_{mesh}), 方法为 $T_{\text{mesh}} \sim 73\%$ (Design #1, $d = 25 \mu\text{m}$), $T_{\text{mesh}} \sim$

86% (Design#2, $d = 50 \mu\text{m}$) 和 $T_{\text{mesh}} \sim 91\%$ (Design#3, $d = 75 \mu\text{m}$)。错误! 找不到参考源。b 显示了在 PET 上构图的所得金属网状装置 (设计 #3, 金属面积覆盖率 9%) 的自然光下拍摄的照片。每个制造的模具均包含一个用于电阻和透明度测量的两端矩形装置 (网格面积 $7 \text{ mm} \times 11 \text{ mm}$) 和四个与矩形装置具有相同网格参数的小方形网格 (侧面 2 mm)。使用较小的网格设备测量薄层电阻 (四端)。

为了评估金属网装置的光学性能, 如实验部分所述, 在 400 nm 至 800 nm 的波长范围内测量了 PET 基板上金属网的透明度和雾度。测量所有吸收光谱与空气的关系。因此, 测得的透明度 (T) 包括 $125 \mu\text{m}$ 厚的 PET 基材的吸收, $T = T_{\text{PET}} \times T_{\text{mesh}}$ 。裸 PET 基材的透明性是在一个波长下测量作为 $\sim 88\%$, λ , 为 550 nm 。五角形金属网状器件的预期透明度

(包括 PET 基材的影响 ($T_{\text{PET}} \sim 88\%$)) 分别为 $\sim 64\%$ (设计 1, $d = 25 \mu\text{m}$), $\sim 76\%$ (设计 2, $d = 50 \mu\text{m}$) 和 $\sim 80\%$ (设计 3, $d = 75 \mu\text{m}$)。每个设计 (相对于空气) 的测量透明度值分别为 $\sim 62\%$ (设计 1, $d = 25 \mu\text{m}$) $\sim 74\%$ (设计 2, $d = 50 \mu\text{m}$) 和 $\sim 78\%$ (设计 3, $d = 75 \mu\text{m}$); 看到图 2. 与估计值相比, 网格线的有限宽度和来自光刻工艺的残留物可能导致透明度的测量值略低 (所有三种设计的 $T \sim 2\%$)。



图1. (a) 高分辨率透射模式光学显微镜图像，显示线宽为 $5\ \mu\text{m}$ （设计2，金属面积覆盖率为14%）的不对称五边形平铺。由12个五边形组成的灰色阴影阵列描述了一个（非唯一）晶胞。(b) 日光下在聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）基材上的透明金属丝网模具（设计3，金属面积覆盖率9%）拍摄的照片。带有两个宏电极（ $7\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ ）的 $7\ \text{mm} \times 11\ \text{mm}$ 矩形网格可用于两端电阻测量。四个较小的 $2\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ 器件用于四端电阻测量。

雾度，扩散透过率（总和镜面透过率之差）与总透过率之比是透明导电电极的另一个关键参数。³⁹例如，触摸屏显示器的一般要求是雾度值 $<3\%$ 。⁵⁴较大的雾度值导致模糊性，并降低了装置的清晰可见度。了“的 Melinex” PET 基材的雾度被测量为约1%在 $\lambda=550$ 纳米（图2插图），良好

符合 $\sim 0.8\%$ 的制造商规范。⁵⁵ 透明和雾度光谱的振荡行为图 2 这可能是由于 Melinex 基材一侧的粘合剂涂层引起的光学干涉。五边形网状器件在 550 nm 波长下的雾度分别为 $\sim 9\%$

(设计 1、27% 的金属面积覆盖率)， $\sim 4\%$ (设计 2、14% 的金属面积覆盖率)， $\sim 5\%$ (设计 3)，金属面积覆盖率为 9%)。由于较大的金属覆盖范围会增加光散射的可能性，

因此预期设计 1 的雾度值较大。

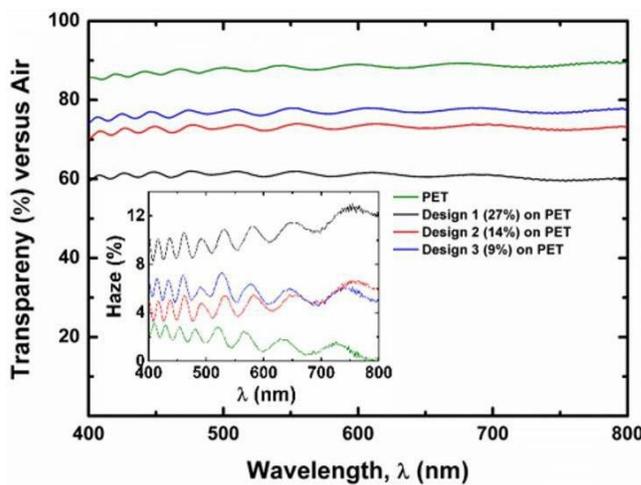


图 2. 线宽为 $5 \mu\text{m}$ 的所有 3 个 Pt 五边形金属网器件以及 PET 基材的透明度 (相对于空气) 与波长的关系图。所有网格设备和 PET 基材的雾度与波长的 (插图) 图。括号中的数字表示基于单位晶格的 % 金属面积覆盖率。透明度和雾度光谱的振荡特性是由于在 PET 基板的一个面上的粘合剂涂层。

网格图案化金属膜的薄层电阻受网格几何形状，金属线宽以及所用金属的厚度和电阻率的影响。使用 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的正方形网格设备 (错误! 未找到参考源。b) 进行薄层电阻测量。的

制成的网格的薄层电阻值（每种设计平均七个设备）为 $\sim 30.3 \pm 2.2 \Omega/\text{sq}$ （设计 1, $d = 25 \mu\text{m}$ ）， $\sim 69.1 \pm 4.8 \Omega/\text{sq}$ （设计 2, $d = 50 \mu\text{m}$ ）和 ~ 91.7

$\pm 3.9 \Omega/\text{平方}$ （设计 3, $d = 75 \mu\text{m}$ ）。两端子电阻（每个设计的平均七个器件的平均值）的值为 $\sim 55.7 \pm 3.2 \Omega$ （设计 1, $d = 25 \mu\text{m}$ ）， $\sim 109.6 \pm 7.7 \Omega$ （设计 2, $d = 50 \mu\text{m}$ ）和 $\sim 147.5 \pm 6.5 \Omega$ （设计 3, $d = 75 \mu\text{m}$ ）。在表 S1（支持信息）设置有两个端子用于各个装置和四端电阻数据。

电导率与光导率之比通常用作透明导电电极的品质因数⁵⁶⁻⁵⁷

（等式 3），

$$\sigma_{\text{直流电}}/\sigma_{\text{运}} = Z_0(2R_{\text{片}}(T^{-1/2} - 1))$$

其中 Z_0 是自由空间的阻抗（ $\sim 377 \Omega$ ）， R_{sheet} 和 T 是薄层电阻，透明电极材料的固有透明性（对于使用超薄 Pt（ $\sim 50 \text{ nm}$ ）的五边形网格，使用公式 3 提取的 $\sigma_{\text{直流电}}$ 和 $\sigma_{\text{运}}$ 的值为 ~ 1.3 （设计 1, $d = 25 \mu\text{m}$ ）和 ~ 1.8 （设计 2, $d = 50 \mu\text{m}$ ）和 ~ 2.9 （设计 3, $d = 75 \mu\text{m}$ ）。这些值低于对于 PET 膜较厚 350 nm （设计 1, $d = 25 \mu\text{m}$ ）和 400 nm （设计 2, $d = 50 \mu\text{m}$ ）和 400 nm （设计 3, $d = 75 \mu\text{m}$ ）ITO 膜计算的品质因数（ ~ 1.9 ， ~ 2.6 ， ~ 2.9 ）。⁶但是，通过减小 R_{sheet} 可以进一步提高金属丝网的品质因数，金属网格的薄层电阻可以表示为：⁴¹

$$R_{\text{片材}} = \frac{\rho_G}{\xi} \quad \text{（等式 4），}$$

其中 ξ 是校正因子， ρ_G 是金属的电阻率， t_G 是网格的厚度， FF 是基于金属网格几何形状的几何填充因子。因此，通过使用可比较的金属厚度（ $\sim 700 \text{ nm}$ ）和/或使用具有较低电阻率的金属（例如，Cu），可以改善品质因数以匹配或甚至超过 ITO 值。

由于最近消费者对柔性电子器件的需求，机械稳定性是透明导电电极的另一个重要标准。ITO 的陶瓷性质严重限制了其

灵活性。Chen 等。据报道，在 188 μm 厚的 PET 上，拉伸应变值 <1.7% 时， $\sim 110\text{ nm}$ 薄膜发生了灾难性的设备故障。⁷ 据报道，当在约 1.2% 的应变下用作加热器时，PET 上的透明 ITO 膜（约 130 μm ）的失效起始点。⁵⁸ 经常进行循环弯曲试验以评估重复应变对器件性能的影响。ITO 在这方面也失败了。⁵⁹ 机械弯曲测试（图 3）是在所有 3 种五边形网格设计上进行的。每个五边形设计的 3 个设备（总共 9 个设备）用于拉伸弯曲应变，而每个五边形设计的 3 个设备（总共 9 个设备）用于压缩弯曲应变。将所有设备弯曲（支撑的末端），其曲率半径为 $r_c \sim 3.8\text{ mm}$ 。按照 Suo 等人的方法，使用以下公式计算应变：

$$\varepsilon = \frac{\delta f + \delta s}{2r_c} \left[\frac{1 + 2\varepsilon + \eta^2}{1 + \chi + \chi^2} \right] \quad (\text{等式 5})$$

其中 δf 和 δs 是金属（总计 $\sim 60\text{ nm}$ ）和衬底（ $\sim 125\text{ }\mu\text{m}$ ）的厚度
 r_c 分别是曲率半径（ $\sim 3.8\text{ mm}$ ）， $\eta = \delta f / \delta s$ 和 $\chi = Y_{\text{Pt}} / Y_{\text{PET}}$ ，其中 Y_{Pt} 和 Y_{PET} 分别是薄膜和基底的杨氏模量⁶⁰，应变约为 1.6% 原为

使用大量 Pt 值，使用等式 5 进行计算。在每 200 个弯曲周期至 1000 个弯曲周期后测量电阻。

图 3a 表示了 n 个循环后两个端子电阻 R_n 相对于原始两个端子电阻 R_0 的变化，这是所有三种设计在拉伸应变下弯曲周期的函数。观察到良好的机械稳定性，但是所有器件均显示出可测量的电阻增加。经过 1,000 个弯曲循环后，承受拉伸应变的器件显示出的电阻分数在 8% 至 17% 的范围内增加（即 $1.08 < R_{1000} / R_0 < 1.17$ ），而对于设计 2 观察到的变化最小。我们的结果与文献报告相比具有优势（请参阅支持信息中的表 S2）。Kim 等人报道，六角形 Cu 网状结构（金属厚度 $\sim 60\text{ nm}$ ，线宽 $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ）受保护的六角形薄层电阻变化小于 8%。

铝掺杂的氧化锌覆盖层 (~ 75 nm厚, $R_{\text{sheet}} \sim 8k / \text{sq.}$) 经过 1000 次弯曲后, 曲率半径为 ~ 2 mm⁴⁵

受到压缩应变的设备 (图 3b) 在 1000 次循环后显示出比拉伸应变器件更低的分数电阻增加, 再次与文献报道一致 (见表 S2)。观察到部分电阻变化在 0% 至 7% 的范围内 (即 $R_{1000} / R_0 < 1.07$) , 对于设计 1 观察到最佳结果。Li 和他的同事们最近报道了一种用于在环烯烃共聚物中嵌入亚微米线宽 (~ 900 nm) 的厚铜网孔 ($\sim 1.8 \mu\text{m}$) 的优雅方法。⁶¹ 在 4 mm 的弯曲半径下, 这些结构对压缩应变的电阻变化小于拉伸应变的电阻变化。

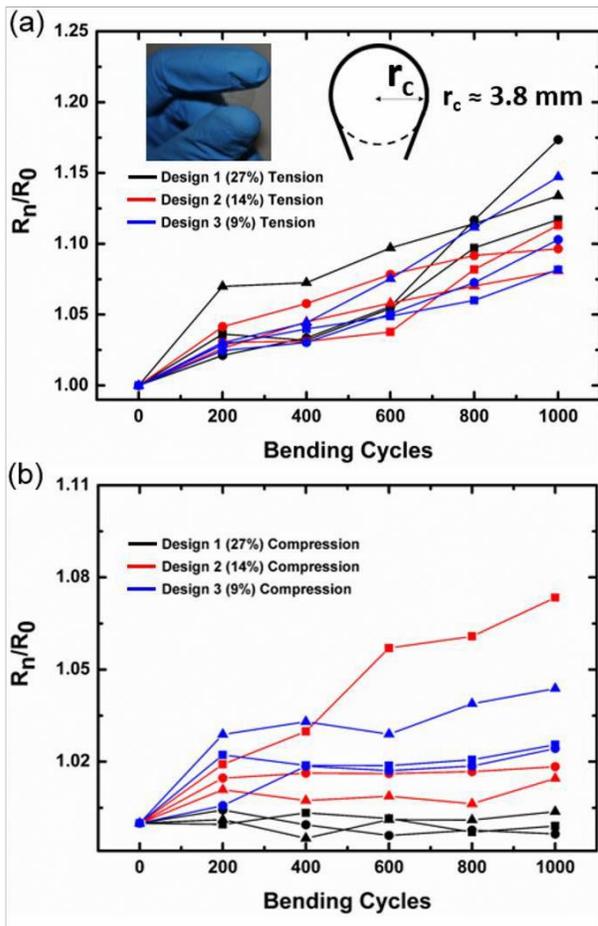


图3. (a) 所有3种五边形网格设计（每个五边形设计中有3个器件，总共9个器件）在拉伸应变下的两端电阻变化（ R_n / R_0 ）与弯曲周期数的关系图。（内页）照片显示了PET基板上金属网的弯曲。

(b) 在压缩应变下，线宽均为 $5 \mu\text{m}$ 的所有3种五边形网格设计的两端电阻变化（ R_n / R_0 ）与弯曲周期数的关系图。在两个图中，方括号中的数字代表金属覆盖率百分比。

对所有3种设计进行了研究，以证明它们用作可见透明加热器。表1显示了五角形网状设备与文献中的透明加热器的比较。

尽管设计 1 的测量透明度 ($T \sim 62\%$) 小于汽车挡风玻璃所需的工业标准的 70% ⁶⁵, 但仍评估了其作为透明加热器的功效。将直流偏压施加到引起焦耳热的五边形网状器件上。向五边形网状器件施加 2 V 至 5 V 范围内的恒定偏置电压 90 s , 直到观察到饱和温度范围。设计 1 (金属面积覆盖率 27%) 是例外, 因为高于 4 V 的电压导致温度高于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 。FLIR One 热像仪被指定为可精确读取 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ⁶⁶ 的温度。使用红外热像仪以固定的 $\sim 4.5\text{ cm}$ 的工作距离每秒记录一次温度。图中描绘的五边形网格的热图像 (设计 2, 金属面积覆盖率为 14%) 图 4 在 90 秒钟后, 通过向器件施加 5 V 电压, 最高温度达到约 $86\text{ }^\circ\text{C}$ 。

对于此应用, 设备中的功耗 P 为: $P = V^2R$ (等式 6), 这意味着需要较低的器件电阻才能在较低的应用温度下获得较高的温度。温度与时间 (样品中心) 的关系图显示在图 4 对于每个施加的电压 (2 V 至 5 V), 设计 2 (金属面积覆盖率为 14%) c, 随后的饱和温度范围为 $\sim 36 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ (2 V), $\sim 42 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ (2.5 V), $\sim 50 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ (3 V), $\sim 60 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ (3.5 V), $\sim 67 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ (4 V), $\sim 77 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ (4.5 V) 和 $\sim 88 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ (5 V)。Kang 等。

报道了两个基于 PET 的石墨烯基加热器, 其饱和温度达到约 $65\text{ }^\circ\text{C}$ (掺杂有 HNO_3 的 4 层石墨烯) 和 $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ (掺杂有 $\text{AuCl}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2$ 的 4 层石墨烯) 的饱和温度。⁵⁸ 第二个石墨烯器件的 $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的饱和温度高于此工作中达到的饱和温度 $\sim 88 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ (器件 2, 金属面积覆盖率为 14%), 它需要施加 12 V 的电压。

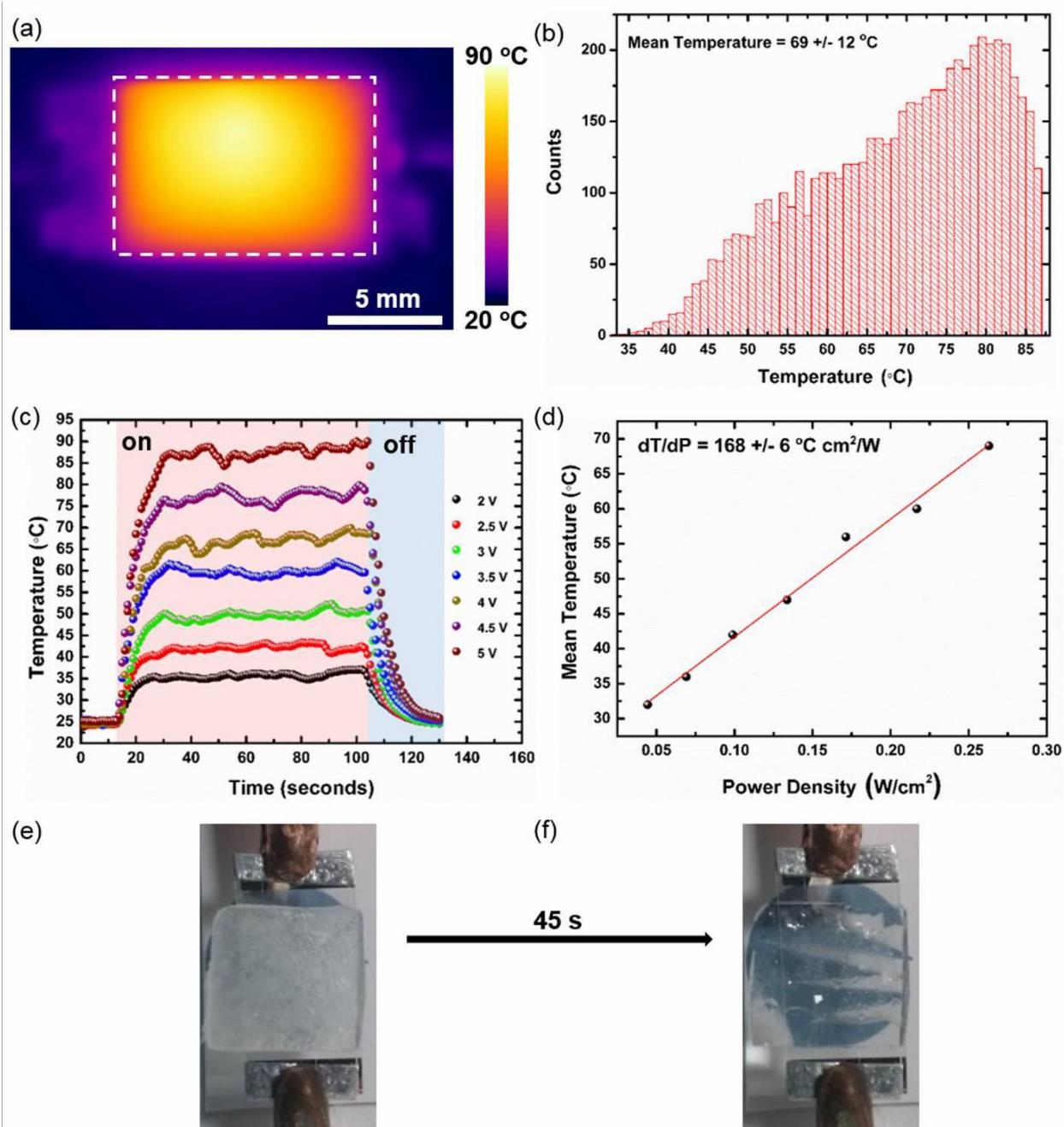


图4. (a) 在施加 5 V 电压后 90 s 拍摄的基于五边形金属网的透明加热器（设计 2，金属面积覆盖率为 14%）的热图像。(b) (a) 中标记区域的温度分布。(c) 在各种电压（2V 至 5V）下，金属网的温度与时间的关系（设计 2，金属面积覆盖率为 14%）。(d) 设计 2 的平均温度与功率密度的关系图，得出的热阻 dT / dP 为 $168 \text{ } ^\circ\text{C cm}^2 / \text{W}$ 。(e) 在玻璃基板上结冰

液氮蒸气将其尺寸约为 1 cm x 1 cm (厚度约为 1.2 mm)，然后将其置于 Melinex 的设备2顶部 (金属面积覆盖率为 14%)。(e) 演示通过施加 5 V 电压约 45 秒来除冰，并能看到下方的“Tyndall”徽标。

表 1.可见透明加热器比较和除冰参数 a, b, c, d

材料	基质	物料 ^a (%)	总计 ^b (%)	R _{sheet} (sheet/)	面积 (cm ²)	结冰	电压 (V)	功率密度 (宽/厘米 ²)	温度 (°C)	响应时间 (s)	除冰时间 (s)
银网 ⁶²	玻璃	77	68	1	10 x 8	液态氮	8.5	0.57	170	- ^c	120
银网 ⁵	宠物	86	76	6	3.5 x 2.5	na ^d	-	0.2	110	20	呐
银网 ⁵	凸透镜	86	76	6	-	液态氮	6	-	60	-	120
银网-石墨烯 ⁶³	宠物	78.2	69	3.8	5 x 5	呐	4	0.003	145	< 30	呐
银净重 ⁶⁴	宠物	90	79	10	5 x 7.5	呐	7	-	100	~ 60	呐
银净重 ⁶⁴	宠物	90	79	10	5 x 7.5	呐	5	-	70	~ 60	呐
银净重 ⁶⁴	玻璃	-		50	5 x 7.5	冰箱	12	-	-	-	60
金网 ⁵¹	玻璃	87	77	5.4	2.5 x 2.5	呐	15	2.6	600	~ 38	呐
设计 1_加热器 (27%的金属 面积覆盖)	PET (125微米)	70	62	29.05	0.7 x 1.1	呐	4	0.39	87 ^e	~ 30	呐
设计 2_加热器 (金属面积覆 盖率为)	PET (125微米)	84	74	76.64	0.7 x 1.1	液态氮	5	0.26	69 ^e	~ 20	~ 45
设计 3_加热器 (9%的金属 面积覆盖)	PET (125微米)	89	78	94.38	0.7 x 1.1	呐	5	0.14	56 ^e	~ 20	呐

^a基础材料的透明度，即网格，网格+石墨烯或纳米线的透明度。

^b通过使用本工作中测量的 PET 基材 ~88% 的值计算出的总透明度 (包括下层基材的吸光度)。^c-, 缺少报告的数据。^dNA, 不适用。^e平均温度。

在支持信息中的图 S2 中显示了网状设备的热图像 (关闭电源 40 秒钟后) 和设计 1 和设计 3 的热图像 (施加 5 V 电源后 90 秒钟)。

用作汽车挡风玻璃除冰器的可见透明加热器的主要目的是在低输入功率（即低电压）下提供足够的除冰温度。碳纳米管加热器还需要施加 12 V 的电压才能达到约 120 °C 的饱和温度，这是 Yoon 等人⁶⁷报道的。设计 1 和设计 3 的温度与时间的关系曲线如下图所示支持信息中的图 S3。

各个小组已经研究了基于金属网和金属纳米线网络的替代加热器，与碳基透明加热器相比，这些加热器允许使用较低的施加电压来达到合适的饱和温度。Kiruthika 等。⁶²施加了 3 V，6 V 和 9 V 的电压，最高温度为 ~ 50 °C， ~ 105 °C 和分别达到 ~ 175 °C。与该工作相比，此 Ag 网格实现的较高饱和温度是由于该网格的薄层电阻 ($\sim 1\Omega/\text{sq}$) 和使用较高的电压。本文的五边形网状器件的有效面积为 0.77 cm^2 ，在器件的边缘观察到较低的温度，这从图 5 中的热图像可以明显看出。图 4a 和温度分布图数字 4b 标记区域上的平均温度为 $\sim 69\pm 12$ °C。据建议，由于辐射热损失，透明加热器边缘温度会降低。^{62, 68}Kiruthika 等人也报告了设备外围的温度不均匀。其中在施加 9 V 电压的设备上测得的温度分布为 $\sim 128\pm 43.5$ °C。与五角形金属网状设备相比，设备面积 $10 \times 8\text{ cm}^2$ 的温度分布更大。这项工作。为了防止温度变化，由于石墨烯的高导热性，将石墨烯层与金属网结合使用可提高透明加热器的温度均匀性。⁶³基于金属纳米线网络的透明

加热器需要均匀互连的纳米线以获得均匀的温度。为了实现统一的互连，Kim 等人。制备了尺寸为 50 mm x 75 mm 的 Ag 纳米线器件 ($RS \sim 10\Omega/\text{sq}$ 和 $T \sim 90\%$)。⁶⁴通过施加 7 V 电压，Ag 纳米线膜的最高温度达到 $\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ 。通过对该银纳米线网络施加 5 V 电压，据报道最高温度约为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。在相同的 5V 施加电压下，五角形金属网（设计 2，金属面积覆盖率为 14%）观察到更高的最高温度 $\sim 88\text{ }^\circ\text{C}$ 。评估可见透明加热器性能的另一参数是响应时间。响应时间定义为达到饱和温度所需的时间。⁵⁴在低输入功率下需要较低的响应时间。汽车电池电压通常为 12 V，其电压低于该加热器应用所需的该值，以最大程度地降低功耗。当设计 2 的电压从 2 V 增加到 5 V（金属面积覆盖率为 14%）时，响应时间从 $\sim 10\text{ s}$ 增加到 $\sim 20\text{ s}$ 。例如，有裂纹的模板化 Ag 网眼的响应时间约为 170 s^{62} ，但这可能是由于使用了较厚的下层玻璃基板（约 1.5 mm 厚），并且记录了从背面的温度。设备。这项工作的响应时间短，与石墨烯基⁵⁸（响应时间 $\sim 100\text{ s}$ ）和纳米线网络基⁶⁴（响应时间 $\sim 60\text{ s}$ ）的透明加热器相比，后者需要更高的电压 12 V 和 7 V 分别。石墨烯基加热器的响应时间为

大约 100 s 可能是由于在两个石墨烯器件上都使用了额外的 PET 层，用于保护器件免受大气环境压力的影响。在这项工作中向五角形网状器件施加 90 s 的电压后，关闭电源，并记录温度和时间。对于每个施加的电压，设备均在 $<40\text{ s}$ 内返回室温。从温度对功率密度图的斜率获得所有 3 个五边形金属网状器件的热阻 dT/dP ，发现其约为 $153\text{ }^\circ\text{C cm}^2/\text{W}$

(设计 1, 27%), $\sim 168\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$ (设计 2, 14%) 和 $\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$ (设计 3, 9%)。对于透明加热器应用, 需要大的热阻。当前文献中的热阻的技术水平值为 $\sim 515\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$ 和 $\sim 255.2\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$ 。^{5,62} 本文引用的热阻是基于表示在施加电压 90s 时加热器区域上获得的平均温度值 (有关设计 1 和设计 2 的平均温度与功率密度的关系图, 请参见支持信息中的图 S4)。由于预计在透明加热器的边缘会发生热损失, 因此在最高温度下引用的热阻并不是加热器性能的真实反映。但是, 每种五边形设计在施加电压 90 s 后达到的最高温度与功率密度以及最高温度下的热阻的关系图显示在支持信息中的图 S5 中。设计 3 具有比设计 2 高的热阻 ($190\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$ 与 $168\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$), 但其 5 V 时的平均温度仅为 $\sim 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与设计 2 在 5 V 时的平均温度 $\sim 69\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相比。设计 2 的热阻为 $168\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$, 高于在报告中报告的其他加热器的值。文献基于单壁碳纳米管 ($\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$),⁶⁹ 石墨烯 ($\sim 163\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$)⁷⁰ 和银纳米线 ($\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$),⁵² 并与金线透明加热器的热阻 ($\sim 189\text{ }^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$) 相当。⁵¹

焦耳效应用于证明使用非对称五边形金属网作为除冰目的的可见透明加热器。为了使用除冰挡风玻璃, 网状装置将被嵌入玻璃中, 而不是被制造在可能发生分层的玻璃表面本身上。因此, 使用放置在网状设备上的冷冻玻璃片, 然后施加电压, 可以更好地反映透明加热器的除冰性能。许多出版物已经对结冰的胶片进行了除冰

^{64, 67} 在这项工作中，使用了类似的报道方法^{5, 62}，该方法包括在液氮蒸气上施加一薄层水，然后使用喷雾瓶。在将电压施加到网格设备之前，要记录实验室中的温度（ $\sim 19.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）和湿度（ $\sim 56\%$ ）。将装有冷冻水的玻璃片放在网状设备上（设计 2，金属面积覆盖率为 14%）后，施加 5 V 的 DC 偏压。除冰过程耗时约 45 s，除冰后“Tyndall”徽标的可视化效果非常明显（图 4f）。除冰所需的时间与 Kiruthika 等人采用的类似方法相比具有优势。和 Gupta 等。在 8.5 V 下约 120 s 发生结冰，在 6 V 下约 120 s 发生结冰。当在液氮蒸气存在下施加电压时，需要更大的电压和更长的除冰时间。

4. 结论

我们已经展示了基于新发现的不对称五边形平铺的透明铂金网状电极和加热器。器件性能与挠性透明电极和加热器的文献报道相比非常好。未来的工作将集中于研究不对称性对多轴应变下失效的影响，以及针对高度可靠甚至自愈的柔性透明电极的设计优化。

相关内容

支持信息

五角形金属网的透明度的推导，初始两个端子和四个端子的电阻表以及每个 200 个弯曲周期后的两个端子电阻的表，金属网格的循环弯曲的文献表，FLIR 的精度一个温度读数，热图像去除电压后 40 s 的设计 2 的情况；施加 4 V（设计 1）和 5 V（设计 3）后 90 s 的设计 1 和 3 的热图像，设计 1 的温度与时间（电压在 2 V 范围内）电压以 0.5 V 为步长至 4 V）并设计 3（电压以 2 V 为步长在 2 V 至 5 V 范围内 1.5 V），设计 1 和设计 3 的平均温度与功率密度以及所有 3 个五边形设计的最高温度与功率密度。该材料可通过以下网址免费获得：www.fullchance.cn, www.fullchance.com

16 sales@fullchance.com