

高长径比银纳米线及其透明电极制备

张楷力, 堵永国, 王 震

(国防科学技术大学 航天科学与工程学院 材料科学与工程系, 长沙 410073)

摘 要: 银纳米线是一种极具潜力的新一代透明电极材料。通过合成小直径、高长径比的银纳米线, 采用适当的成膜工艺以及后处理工艺, 制备出了在玻璃和 PET 膜上的透明电极。其中在玻璃和 PET 上的透明电极在 90% 的透过率下方阻分别为 15 和 25 $\Omega/\square$ 。这些银纳米线透明电极的综合性能达到了国际一流水平, 具有较强的应用前景。

关键词: 银纳米线; 透明电极; 制备流程; 相关因素

中图分类号: TG146.3⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0082-08

Fabrication of High Aspect Ratio Silver Nanowire and Its Transparent Electrode

ZHANG Kaili, DU Yongguo, WANG Zhen

(Department of Materials Science and Technology, Academy of Astronautics Science and Technology,
National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Silver nanowire is a very promising transparent conductive material for the next generation. This article has successfully fabricated transparent electrode on glass and PET film through synthesizing high aspect-ratio silver nanowires, using adequate film preparing method and post treatment. The sheet resistance of the transparent electrode on glass and PET with a transmittance of 90% was 15 and 25 $\Omega/\square$, respectively. The synthetical properties of these electrodes are equivalent to the international level, which give them good potential for application.

Key words: silver nanowire; transparent electrode; fabrication process; relevant factors

透明电极是有机薄膜太阳能电池(OPV)^[1], 有机发光二极管(OLED)^[2]和触摸屏^[3]中的必备组件, 其最重要的性能透光性和导电性可分别用透过率($T\%$)和方阻(R_s)来衡量。经过多年的应用, 传统的透明导电材料氧化铟锡(ITO)光电性能已难有进一步提高, 且难以应用在柔性化器件中^[4]。而在有可能取代 ITO 的诸多新材料(导电高分子^[5]、石墨烯^[6]、碳纳米管^[7]、金属栅格^[8]等)中, 银纳米线以其优异的光电综合性能、较低的成本和柔性属性成为最有潜力的材料。然而, 为了达到与 ITO 相当的光电综合性能, 制备电极的原料银纳米线必须拥有高长径比(>500)和很小的直径(<30 nm)^[9]且电极的制备工艺需要得到优化。本文在大量研究工作的基础上, 合

成出平均直径 26 nm, 平均长度 21 μm 的银纳米线, 并采用合适的成膜及后处理工艺, 制备出了高性能的银纳米线透明电极。

银纳米线的合成基本原理为在乙二醇溶液中加热还原银离子, 分为银离子的还原、晶体的成核及后续生长三个过程, 其中还原的反应方程式如下:



乙二醇的分解温度约为 120 $^{\circ}\text{C}$, 过高的温度会导致副产物银纳米颗粒的生成, 因此该反应对温度极为敏感; 在成核和生长过程中 PVP 充当分散剂和生长控制剂的作用, 定向覆盖在{100}晶面上从而使新还原的 Ag^0 只沉积在一个{111}晶面上^[10], 从而生

长出一维纳米线结构。成核控制剂如 NaCl 和 KBr 的加入可以与少量 Ag^+ 结合并减缓纳米线的生长速度, 这有利于制备直径更小的银纳米线^[11]。因此, 在合成过程中, 温度、PVP 的浓度以及成核控制剂的浓度都对银纳米线的尺寸有着重要影响。

制备出的银纳米线必须先配成乙醇分散液才能使用, 而分散液需通过适当的成膜方式沉积在基底上以形成透明导电的功能膜层。旋涂法是一种实验室常用的成膜工艺, 在旋涂过程中, 银纳米线的尺寸、旋涂转速以及基底都对膜层的光电性能有重要影响, 而适当的后处理可以在不降低透过率的前提下进一步降低银纳米线之间的接触电阻, 有利于其性能的进一步提升。银纳米线的后处理主要分为加热^[12]、加压^[13]、树脂覆盖^[14]等。除光电性能外, 后处理对于银纳米线膜层的使用性能如附着力也有较大提升, 可以说只有经过后处理的膜层才真正具备作为透明电极的使用性能。

1 实验部分

1.1 实验材料和测试设备

硝酸银(AgNO_3 , 99.0%)、乙二醇(99.5%)、氯化钠(NaCl , 99.5%)、溴化钾(KBr , 99.0%)、丙烯酸树脂 2180、银浆和乙醇均购自普通国内供应商; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)购自阿拉丁试剂。

成膜使用 Laurell WS-650 旋涂仪完成。银纳米

线的长度和直径分别由蔡氏光学显微镜(Zeiss Axio Scope)和扫描电子显微镜(SEM, FEI Sirion 200)测出; 超细银纳米线的平均直径由透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G20)准确测出; 透过率由 Perkin-Elmer Lambda 650 测出; 方阻采用两端丝网印刷 1 mm 宽银浆后测电阻的方法测出; 附着力测试方法为对比 3M 胶带粘贴并撕下前后方阻的变化; 柔性测试方法为在一台万能试验机上进行多次重复弯曲后测试方阻的变化。

1.2 银纳米线的制备

将 10 mL 0.3 mol/L 硝酸银的乙二醇溶液, 10 mL 0.5 mol/L PVP 的乙二醇溶液和 25 mL 乙二醇一次性加入到 100 mL 的三口瓶中, 随后向混合溶液中再加入 2 mL 3 mmol/L 的 NaCl 乙二醇溶液和 2 mL 3 mmol/L 的 KBr 乙二醇溶液并在室温下搅拌 10 min。搅拌均匀后将三口瓶置于 120℃ 的油浴锅中加热 7 h, 然后将其冷却至室温, 将产物离心分离并分散在乙醇中, 得到 0.5% 银纳米线分散液。反应体系中的各反应物的浓度和温度可作为变量。

1.3 导电膜层的制备和光电性能表征

将银纳米线的乙醇分散液旋涂在 50×50 mm 的玻璃或 PET 上, 设置不同的旋转速度。旋涂完毕后立刻用纯乙醇小心冲洗表面, 然后吹干膜层; 最后将膜层的两端涂刷银浆并置于 120℃ 的烘箱中放置 10 min 使银浆固化, 取出后测试方阻和透过率。

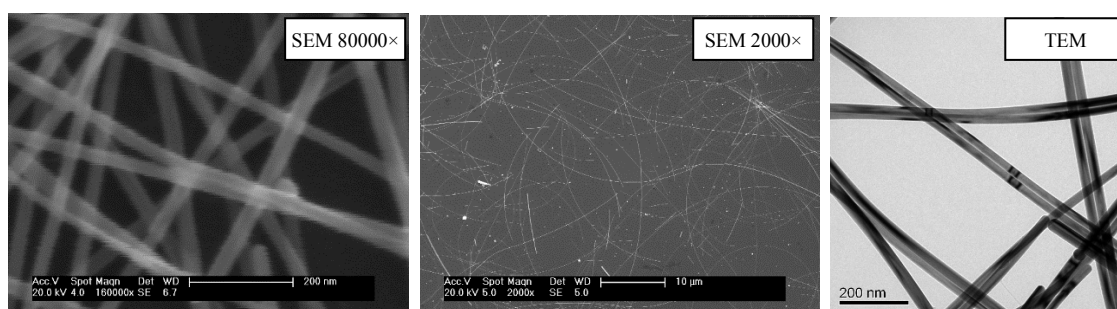


图 1 超细银纳米线($\Phi 26$ nm)的 SEM 和 TEM 图像
Fig.1 SEM and TEM images of silver nanowire ($\Phi 26$ nm)

1.4 透明电极的后处理和综合性能表征

刷有电极的银纳米线再次放入 120℃ 烘箱加热 60 min(温度和时间可作为变量), 在其上旋涂 1 滴 0.1 mol/L 的丙烯酸树脂 2180 溶液(DBE 混合溶剂), 转速 8000 r/min, 烘干。所得透明电极进行附着力测试和弯曲测试(玻璃基底不做弯曲测试)。

2 结果与讨论

2.1 银纳米线尺寸影响因素

2.1.1 温度

温度是影响制备出的银纳米线尺寸的最显著的

因素, 温度可以通过影响乙二醇分解速率、银离子的还原速率、物料的扩散速率、银的晶体生长速率以及晶核的热力学稳定性来影响产物的尺寸。一般来说, 高温有利于大量成核和快速生长, 因此得到的产物短而粗; 而低温不利于成核, 但有利于在接近热力学平衡态的状态下缓慢而持久地生长, 可以得到更长的银纳米线, 但温度太低会降低银离子的转化率和反应速率, 因此存在一最适温度。图 2 是

其他条件保持不变的情况下, 银纳米线尺寸随温度的变化。由图 2 可以看出, 在合成温度从 110°C 升高到 160°C 的过程中, 银纳米线长度和直径都有所下降。但长度的下降更为明显, 所以长径比随着温度的升高而下降。因此, 为了得到高长径比的银纳米线, 应采取低温合成。但由于 110°C 反应时间过长容易产生副产物, 因此 120°C 为最适反应温度。

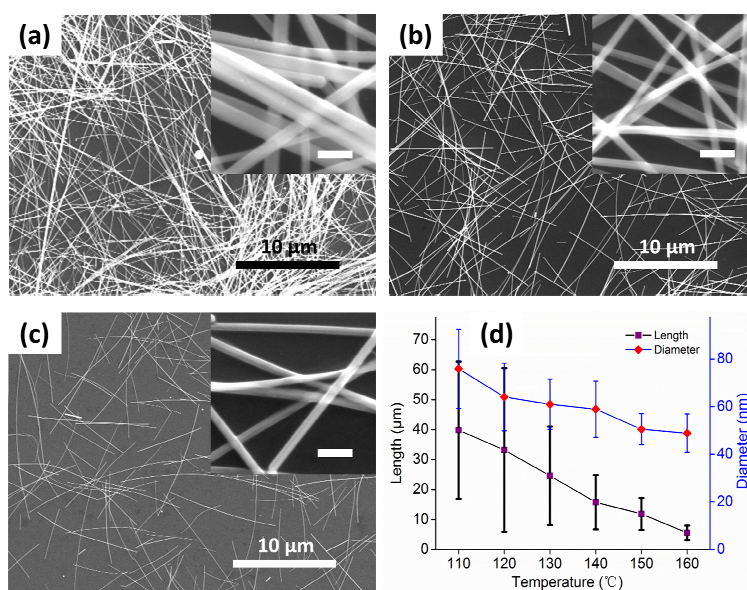


图 2 银纳米线尺寸随温度的变化

[(a) 120°C ; (b) 140°C ; (c) 160°C ; (d). 分布图/distribution diagram]

Fig.2 Size variation of the silver nanowires with temperature

2.1.2 PVP 浓度

聚乙烯吡咯烷酮 PVP 的浓度是另一重要影响因素。如前文所述, PVP 的作用是稳定剂和生长控制剂。若不加入 PVP 则产物将迅速团聚而出现银镜

现象, 无法得到纳米尺寸的产物, 但过多的 PVP 会显著提升体系的粘度, 使物料迁移困难, 这不利于银纳米线生长时的物料补充, 因此尺寸下降^[15]。PVP 浓度对银纳米线的尺寸影响如图 3 所示。

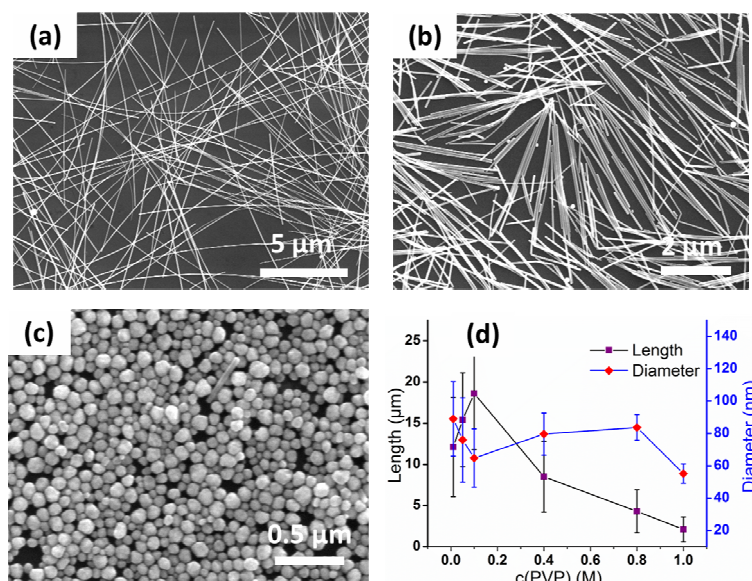


图3 PVP 浓度对银纳米线的尺寸影响

[(a). 0.1 mol/L; (b). 0.4 mol/L; (c). 1.0 mol/L; (d). 分布图/distribution diagram]

Fig.3 Size variation of the silver nanowires with PVP concentration

由图 3(d) 看出 PVP 浓度较小时银纳米线长度随其浓度增加而增加, 但直径变化趋势相反。PVP 浓度进一步增加, 银纳米线的长度迅速降低而直径先增加后降低。比较而言, 最佳 PVP 浓度为 0.1 mol/L。

2.1.3 成核控制剂

成核控制剂对于银纳米线的获得同样不可或缺, 本文使用的成核控制剂为 NaCl 和 KBr 两种。极少量的 NaCl (0.05 mmol/L) 便可使银纳米线代替银纳米颗粒成为主要产物, 但进一步增加 NaCl 的

含量并不能显著改变银纳米线的尺寸; 单独加入 KBr 时产物完全为银纳米颗粒; 但若在其中加入少量 NaCl, 再加入 KBr 可以显著调节产物最终尺寸。

KBr 调节产物尺寸是通过调节成核量来实现的。研究发现成核量与加入的 KBr 成正比, 而成核量越大, 每个晶核就越小, 其后续生长所能得到的原料也越少, 因此得到的银纳米线的平均尺寸也越小^[16]。固定 NaCl 浓度为 0.2 mmol/L, 产物尺寸随 KBr 的变化的趋势如图 4 所示。

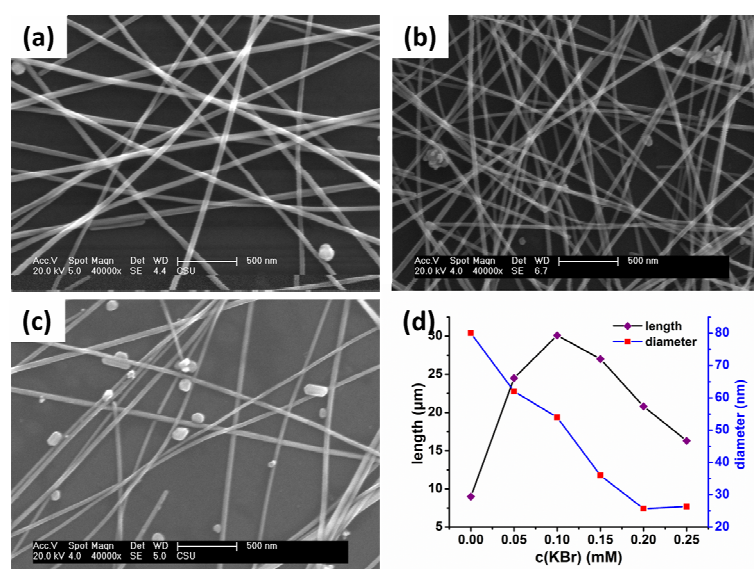


图4 银纳米线尺寸随 KBr 浓度的变化 (0.2 mmol/L NaCl)

[(a). 0.05 mmol/L KBr; (b). 0.1 mmol/L KBr; (c). 0.2 mmol/L KBr; (d). 分布图/distribution diagram]

Fig.4 Size variation of the silver nanowires with KBr concentration (in 0.2 mmol/L NaCl)

由图 4 可以看出,随着 KBr 加入量的增加,银纳米线平均直径单调下降而平均长度则先上升后下降,且 KBr 浓度较高时由于成核量过大,导致纳米颗粒出现,因此存在最适 KBr 浓度约为 0.1 mol/L。值得一提的是当 KBr 的浓度很小时银纳米线的长度随 KBr 浓度的增加而有所增加,这是因为适当增加成核量提高了银离子的转化率。

2.2 透明导电膜层的制备表征

为研究不同尺寸的银纳米线在不同转速下旋涂

在不同基底上得到的透明导电膜层的光电性能,设计了不同的反应条件,得到了 2 种尺寸的银纳米线分散液,细线组平均长度 20 μm 、直径 26 nm,粗线组平均长度 40 μm 、直径 60 nm。首先测出一种分散液在不同转速下旋涂到相同基底上的膜层的方阻和透过率,做出透过率-方阻散点图,再分别作不同分散液在不同基底上透过率-方阻的散点图,得到的结果如图 5(a)所示。将每组中抽出一些样品测出其光谱并与 ITO 玻璃的作比较得到图 5(b)。

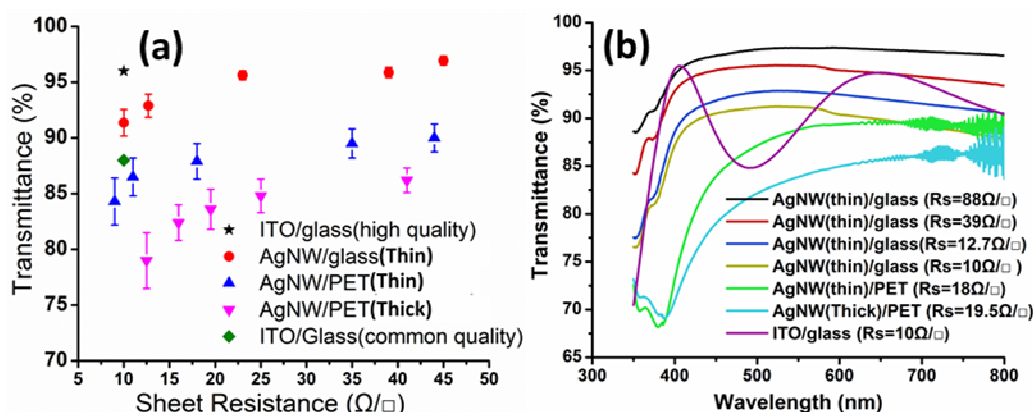


图 5 银纳米线透明导电膜层的透过率-方阻散点图(a)和几个银纳米线及 ITO 导电膜层的可见光谱图(b)

Fig.5 Scatter diagram of transmittance vs. sheet resistance of silver nanowire conductive film (a) and UV-visible spectra of several typical silver nanowire and ITO conductive films (b)

在图 5(a)中,首先观察相同标记的一组透过率-方阻数据,这里不同的点对应不同的旋涂速度。在相同时间和相同旋涂量的情况下,旋涂转速越大,旋涂液沉积量越小,膜层越薄,因此透过率越高。但膜层薄同样意味着更稀疏的银纳米线网络,因此方阻也越大。这样随着转速的上升,导电膜层的方阻和透过率同步增大。接着观察不同尺寸的银纳米线在相同基底 PET 上的情况,发现细线(蓝色三角)相同方阻下的透过率明显高于粗线(粉色倒三角),这是因为导电膜层的综合光电性能是随着长径比的提高而提高的^[9]。用相同方法继续比较细线在不同的基底上旋涂的情况,可以发现相同尺寸的银纳米线在玻璃上(红色圆点)的光电性能优于其在 PET 上(蓝色三角)的性能。这是由于玻璃表面更为平整,银纳米线在其上能够更方便地导通并形成导电网络,而 PET 表面更为粗糙,底层银纳米线不容易接触形成网络。最后将这些银纳米线导电膜层的性能与 ITO 玻璃进行对比可以发现,虽然前者不如高性能的 ITO 玻璃(黑色五星),但在玻璃上沉积的细线

组在相同的方阻(10 $\Omega/\square$)下透过率较市场化的普通 ITO 玻璃(绿色菱形)更高,即有着更好的光电综合性能。经过实验优化和后处理后,细线组在玻璃上的最优性能可以达到 10 $\Omega/\square$ 下约 91%的透过率,而在 PET 上的最优性能可以达到 25 $\Omega/\square$ 下透过率约 90%。

图 5(b)的可见光吸收光谱则显示出了银纳米线作为透明导电材料的另一重要优势。可以看出与 ITO 玻璃的光谱有明显的吸收峰不同,银纳米线导电膜层的吸收光谱几乎为一条直线,不存在特定的窗口波段,因此更适合应用于有机薄膜太阳能电池。另外,对比银纳米线导电膜层的几条曲线可以发现仅改变膜层厚度(旋涂转速)对吸收光谱形状并没有影响,但若使用 PET 代替玻璃作为基底则光谱稍有变化。

2.3 后处理及综合性能测试

本文中采用的后处理方法为加热和表面覆膜处理,其中加热对膜层性能的影响如图 6 所示,其变量为加热时间、温度和银纳米线尺寸。由于加热最

高温为 200℃ 已超过 PET 承受温度, 因此基底均为玻璃。

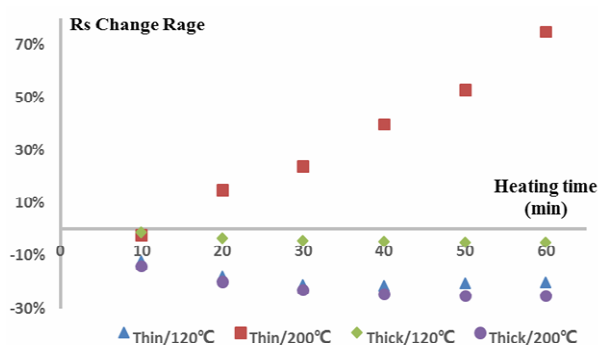


图 6 不同尺寸的银纳米线透明导电膜层经过不同温度加热后方阻变化曲线

Fig.6 Changes of sheet resistance of conductive films coated with silver nanowires of different size and treated with different temperature

由图 6 可见, 相同的膜层在经过加热后其方阻

是随时间连续变化的, 而不同膜层在不同温度下方阻随时间变化的速率有很大差别。可以看出细线在 120℃ 下加热 60 min 后方阻下降超过 20%, 而在 200℃ 下加热方阻则会增加 70%, 而粗线在 120℃ 下加热 60 min 后方阻下降不超过 5%, 而在 200℃ 下加热相同时间方阻下降了 25%。这同时也可以确定不同尺寸银纳米线膜层的最佳后处理温度和时间。

不同尺寸银纳米线对加热温度的敏感程度不同可以用熔点的纳米尺寸效应来解释。一般来说, 材料的熔点与其尺寸成反比^[17]。对于银来说, 当其颗粒直径下降至 50 nm 左右时, 其熔点大约为 200℃, 进一步降低直径将会使熔点更低。而使两根银纳米线接触点部位形成局部焊合以降低接触电阻的温度略低于熔点, 因此对于细线来说合适的后处理温度对于粗线是不够的, 而对于粗线合适的后处理温度则已经高于细线的熔点, 导致银线熔融断裂从而增加了方阻。

为证明上述结论, 对比了细线在 120℃ 和 200℃ 下的 SEM 照片, 如图 7 所示。

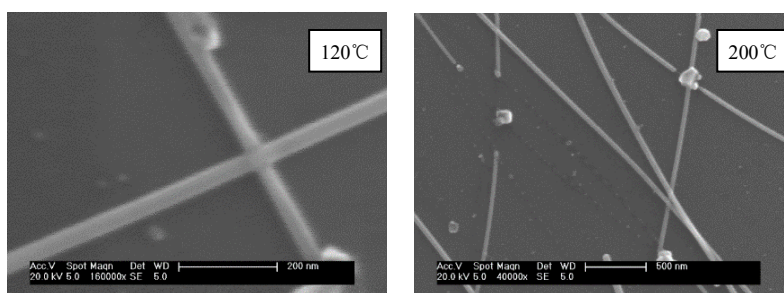


图 7 细线组银纳米线导电膜层分别经 120℃ 和 200℃ 加热后的接触点附近 SEM 图像

Fig.7 SEM images of ultrathin silver nanowire conductive film sintered under 120℃ and 200℃

由图 7 可以看出, 在 120℃ 下银纳米线搭接点形成了局部焊合结构, 而 200℃ 下银纳米线则出现了多处熔断现象, 这显然会显著减少导电通道数量从而提升方阻。

在成膜完成的银纳米线膜层上继续旋涂一层树脂膜层可以显著提升膜层的力学性能, 使其不至于在一般刷蹭下丧失导电性能。玻璃上的银纳米线在涂覆丙烯酸树脂 2180 前后的 SEM 图像对比如图

8(a)(b)所示。可以看出, 图 8(b)中纳米线的表面明显有一层树脂覆盖, 这导致其方阻和透过率略有下降, 但膜层的附着力明显上升。没有树脂覆盖的银纳米线导电膜层在 3M 胶带粘接一次后即丧失导电能力, 但如图 8(c)所示, 覆盖了一层丙烯酸树脂后的银纳米线膜层再 10 次粘接后其方阻仅仅上升了约 1%, 这完全满足了使用的需求。

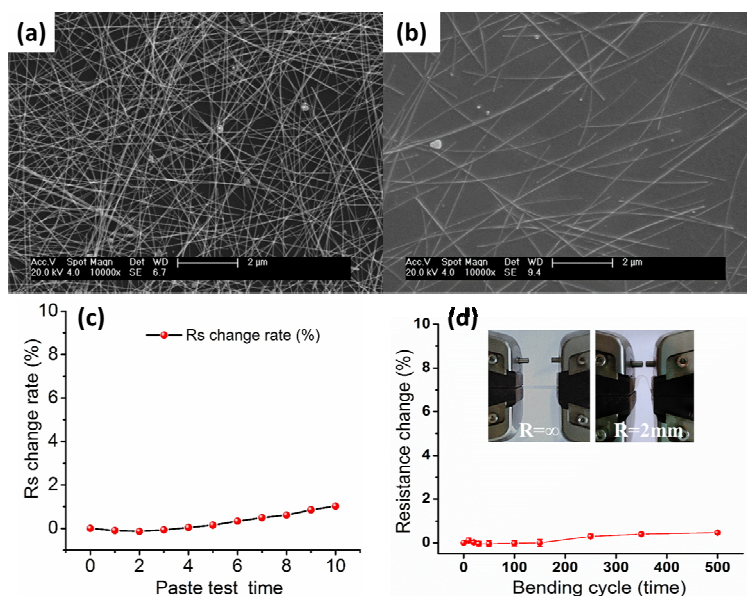


图 8 表面未覆盖(a)和覆盖(b)2180 树脂的银纳米线网络 SEM 图像、表面覆盖了 2180 树脂的透明电极附着力测试曲线((c). 细线组, 基底为 PET)及弯曲电性能测试曲线(d) ((d)内部插图拉伸(左)和弯曲状态(右)的实验照片)

Fig.8 SEM images of silver nanowire film coated without (a) and with (b) 2180 resin; (c) adhesion test plot of silver nanowire conductive film coated with 2180 resin; (d) curve of flexibility test, the inset are optical images of normal (left) and curved (right) state

以 PET 为基底的银纳米线导电膜层还有一项重要性能为柔性。透明电极的柔性可以用弯曲一定次数后方阻相对于原膜层的变化率来衡量。如图 8(d)所示, 在来回弯曲 500 次(弯曲后曲率半径为 2 mm)后, 膜层的方阻变化率不到 0.5%, 证明了银纳米线透明电极良好的柔性。

3 结论

通过优化实验条件制备出了平均直径在 26 nm, 长度 21 μm 的银纳米线, 并通过旋涂的方式将其沉积在玻璃和 PET 基底上, 制备出的透明导电膜层在透过率超过 90%时方阻分别约为 10 和 25 Ω/□。其光电综合性能与国际同类研究^[18]横向比较属于一流水平。

参考文献:

- [1] Song M, You D S, Lim K, et al. Highly Efficient and bendable organic solar cells with solution-processed silver nanowire electrodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(34): 4177-4184(8).
- [2] Coskun S, Selen A E, Unalan H E. Optimization of silver nanowire networks for polymer light emitting diode electrodes[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(12): 125202.
- [3] Madaria A R, Kumar A, Zhou C. Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(24): 5201-5207.
- [4] Kumar A, Zhou C. The race to replace tin-doped indium oxide: which material will win?[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(1): 11-14.
- [5] Gaynor W, Burkhard G F, McGehee M D, et al. Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(26): 2905-2910.
- [6] Kim U, Kang J, Lee C, et al. A transparent and stretchable graphene-based actuator for tactile display[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(14): 1846-1854.
- [7] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [8] Van de Groep J, Spinelli P, Polman A. Transparent conducting silver nanowire networks[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3138-3144.
- [9] Mutiso R M, Sherrott M C, Rathmell A R, et al. Integrating simulations and experiments to predict sheet resistance and optical transmittance in nanowire films for transparent conductors[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(9): 7654-7663.
- [10] Sun Y, Mayers B, Herricks T, et al. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism

- and the supporting evidence[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(7): 955-960.
- [11] Wiley B, Herricks T, Sun Y, et al. Polyol synthesis of silver nanoparticles: 65 use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(9): 1733-1739.
- [12] Tokuno T, Nogi M, Karakawa M, et al. Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature[J]. *Nano Research*, 2011, 4(12): 1215-1222.
- [13] Hauger T C, Al-Rafia S M, Buriak J M. Rolling silver nanowire electrodes: simultaneously addressing adhesion, roughness, and conductivity[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(23):12663-12671.
- [14] Zeng X, Zhang Q, Yu R, et al. A new transparent conductor: silver nanowire film buried at the surface of a transparent polymer[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(40): 4484-4488.
- [15] Zhang K L, Du Y G, Chen S M. Facile one-pot polyol method for the synthesis of uniform size silver nanowires[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 15: 1-9.
- [16] Zhang K L, Du Y G, Chen S M. Sub 30 nm silver nanowire synthesized using KBr as co-nucleant through one-pot polyol method for optoelectronic applications[J]. *Organic Electronics*, 2015, 26, 380-385.
- [17] 张楷力, 堵永国. 喷墨打印中的银导电墨水综述[J]. *贵金属*, 2014, 35(4): 80-87.
Zhang Kaili, Du Yongguo. Review of conductive silver inks for inkjet printing [J]. *Precious Metal*, 2014, 35(4): 80-87.
- [18] Lee S J, Kim Y H, Kim J K, et al. Roll-to-roll welding process for planarized silver nanowire electrodes[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(20): 11828-11834.