

透明电极中银纳米线制备方法的研究

李思敏^{1,2}, 尚颖超^{1,2}, 胡继文^{1,2*}, 廖 兵^{1,3*}, 林树东^{1,2}, 庞 浩^{1,2}

(1. 中国科学院纤维素化学重点实验室, 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 广东省科学院, 广州 510650)

摘要: 由于质脆及成本昂贵等缺点, 传统的透明导电材料铟锡氧化物(ITO)已不能满足柔性电子设备的需求。银纳米线具有高导电率、良好柔软性以及高透明度, 被公认为是最具前景的 ITO 替代材料。它可以广泛应用于柔性透明电子设备, 如可拉伸太阳能电池、可折叠智能手机以及有机发光二极管的透明导电薄膜(TCF)材料。以提高 TCF 透明度、降低薄层电阻为目标, 本文从控制纳米银线的长径比、纳米线之间的接触电阻以及网络结构等几个方面, 归纳总结了性能优良、工艺简单、可大规模制备 Ag NWs 的方法。

关键词: 银纳米线; 电极; 透明; 柔性; 薄层电阻

引言

随着新一代柔性电子设备的快速发展, 传统的电极材料铟锡氧化物(ITO)较脆^[1, 2]、制备工艺复杂以及价格高昂等缺点, 越发显示出局限性。因此, 新型的柔性导电材料, 如碳纳米管、石墨烯以及金属纳米线等应运而生^[3~6]。其中, 由于纳米尺寸效应和银纳米线(Ag NWs)本身固有的高导电率、高长径比以及良好的柔韧性等特点, Ag NWs 被公认为是最具前景的 ITO 替代材料^[6]。有关其结构、制备和应用^[1, 3, 6, 8], 虽然已有大量综述报道, 却鲜有针对 TCF 高透低阻的特点进行总结。本文从 Ag NWs 长径比、线与线间的接触以及网络结构等几个方面着手, 总结归纳了 Ag NWs 合成方法, 旨在获得高透明度、低薄层电阻的 TCF, 以满足柔性电极的需要。

1 Ag NWs 的制备

透明度(T)和薄层电阻(R_s)是表征透明导电薄膜(TCF)电极的关键参数^[9], 影响着柔性电子设备的性能。下面针对 TCF 高透低阻的特点, 分别从 Ag NWs 的长径比、线与线间的接触电阻以及网络结构取向和拓扑结构来讨论总结其制备方法。

1.1 长径比

较大长径比的 Ag NWs 有利于形成导线数密度小的网络结构, 提供较长的渗滤路径, 在保证高透明度的同时, 减小纳米线间的接触电阻^[10]。传统的制备方法包括模板法、多元醇法、自组装法等, 其中多元醇法最为常用。一般多元醇法得到的 Ag NWs 长度较短, 直径较大, 极大地限制了其在电子设备中的应用, 其中最关键因素是控制晶种的生成和晶体生长方向^[11]。许多研究人员通过调控添加剂的种类和配比来实现尺度可调, 制备出超高长径比的 Ag NWs。

无机阴离子能与 Ag^+ 形成络合物, 从而降低了游离 Ag^+ 离子浓度, 络合物能缓慢且连续地释放 Ag^+ , 紧密地控制成核和生长。较慢的还原速率有利于形成热力学稳定的多孪生 Ag 种子, 从而有利于合成高长径比的 Ag NWs^[10, 11]。Da Silva 等^[12]采用注射泵缓慢加入 AgNO_3 前驱体, 使用 Br^- 离子将前驱体转化为更稳定的 AgBr 络合物来减缓还原动力学。研究发现, Br^- 和聚乙烯基吡咯烷酮均可以和 Ag

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.008

收稿: 2017-11-03; 修回: 2018-05-27;

李思敏和尚颖超对本文的工作贡献相同, 均为共同第一作者;

* 通讯联系人, 胡继文, E-mail: hjw@gic.ac.cn; 廖兵, E-mail: liaobing@gic.ac.cn.

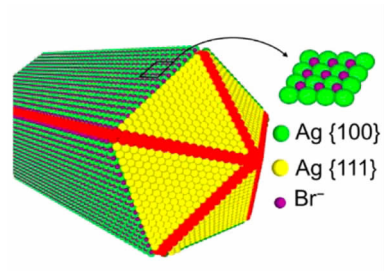


图 1 银纳米线{100}和{111}晶面^[12]

Figure 1 The {100} and {111} faces of a Ag nanowire^[12]

有效结合,形成钝化五边形 Ag NWs {100}晶面,使 Ag 原子在{111}晶面堆积,并抑制其横向生长,同时促进纵向生长(如图 1 所示)。Trung 等^[10]通过控制 NaCl 和 KBr 混合金属盐的浓度,得到了长径比超过 1300 的 Ag NWs。Zhan 等^[13]通过调节盐添加剂(包括 FeCl₃、Fe(NO₃)₃ 和 KCl)的量制备了长径比高达 1600 的 Ag NWs,并表现出优异的光电性质。

1.2 线与线间接触电阻

TCF 的薄层电阻,主要来源于 Ag NWs 线与线间的接触电阻^[14]。增大线之间交叉点处的接触面积可以降低 R_s。常用的方法包括加热、机械压制、等离子体处理等^[15~17]。近年来,对线间节点焊接的研究取得了显著成效。

Kou 等^[18]提出了一种简单环保的阳光照射方法,以功率密度 0.1 W/cm² 的阳光照射 Ag NWs,使得纳米线间发生轻微焊接,从而获得了 R_s<20 Ω/sq, T(透明度)为 87% 的 Ag NWs 网络。

Xiong 等^[19]将 Ag NWs 网络涂覆的 PET 薄膜浸入到银-氨和葡萄糖的混合溶液中,通过调控时间对 Ag NWs 进行选择性的无电化学焊接,显著降低了 Ag NWs 间的接触电阻(如图 2 所示)。

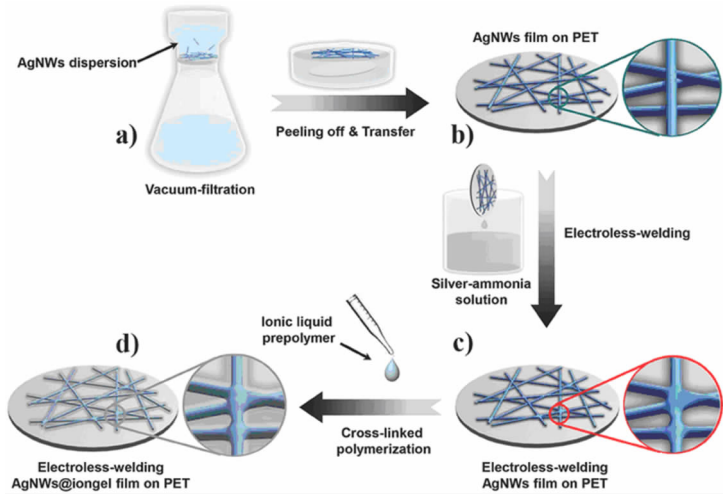


图 2 稳定的银纳米线离子液体复合薄膜的制备^[19]

Figure 2 Fabrication of stable AgNWs@iongel composite films^[19]

Park 等^[20]则采用闪光诱导等离子体激元对 Ag NWs 网络局部融化,在纳米线节点交界处产生具有自限制光热反应的局部热能,导致超快速和完全焊接(如图 3 所示)。经过处理后的 Ag NWs 网络具有较低的薄层电阻和较高的透明度。

1.3 网络结构

迄今为止,通过棒涂、喷涂等方法得到的 Ag NWs 通常呈现随机分布网络,相当一部分 Ag NWs 不会对电荷传输做出贡献,同时还会降低透明度^[21]。研究表明,限制 Ag NWs 的结构取向可以提高其导电

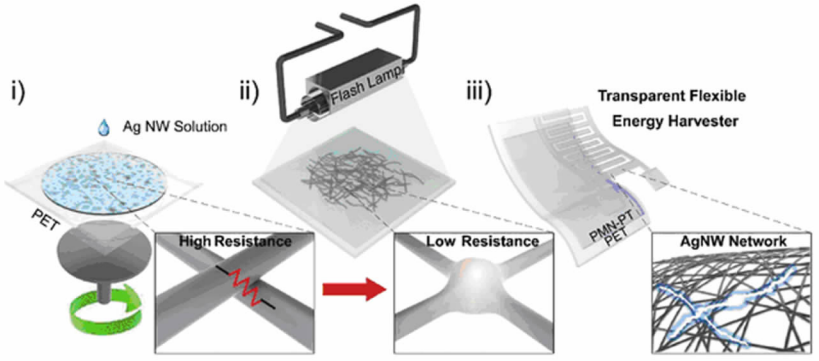


图 3 银纳米线等离子体基元局部焊接示意图^[20]

Figure 3 Schematic illustration of the AgNW FPW procedure^[20]

性^[22]。此外,提高银纳米线的规整度,可以减小银纳米线网络结构的面密度,从而提高其透明度^[23]。

采用自组装的方法,可以制备特定形状的 Ag NWs 网络结构。Kwon 等^[24]利用溶剂的蒸汽压力和粘度的差异制备了具有细胞结构的 Ag NWs 网络,如图 4 所示。与随机网络相比,该纳米线阵列具有高透射率和薄层电阻。Wu^[21]则提出了一种新颖的“毛细管辅助流体装配”术,利用流体动力、分子间范德华力以及 Ag NWs 在毛细管内与聚乙烯吡咯烷酮涂层侧链之间的相互作用力发生自组装,构建了高度规整且具有显著光电性能的 Ag NWs 网络。

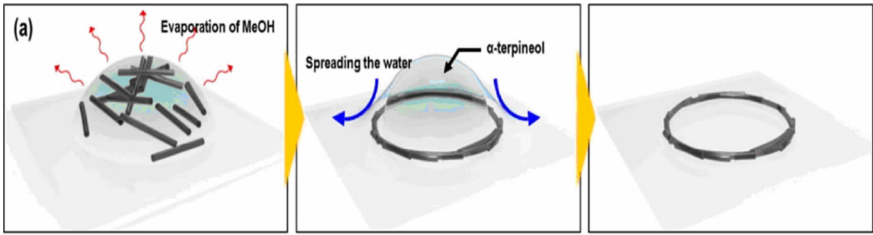


图 4 银纳米线自组装图示^[24]

Figure 4 Schematic illustration of the self-assembly process of Ag nanowires^[24]

此外,还可以利用强电场或强流场,将随机分布的 Ag NWs 网络取向和定位,从而得到高度规整对齐的网络结构。Lee 等^[25]采用直接印刷技术,制备了高度排列和长连续的聚合物/前体复合 Ag NWs 阵列。Chiang 等^[26]首次提出了采用剪切流动诱导的方法,可控地合成了正交编织的 Ag NWs 网络。与随机取向的 Ag NWs 网络相比,规则取向的 Ag NWs 网络具有较低的渗透极限、更高的透射率和更低的薄层电阻。

2 应用

银纳米线拥有优异的电学性能和光学性能,且制备工艺简单。基于 Ag NWs 的导电材料的透明电极有两种形式,即单一电极和复合电极,其中复合电极最为常用。Wei 等在 Ag NWs 上涂覆聚(3,4-亚乙二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS),然后通过热压法制备了光滑、透明且导电性优异的电极。与传统 ITO 电极相比,该工艺得到的电极 R_s 为 $12\Omega/\text{sq}$, $T_{550\text{nm}} = 83\%$,且电流效率提高了 60% 。Hsu 等^[27]引入了一个中等尺寸纳米线的概念,将直径为 $1\sim 5\text{nm}$ 的银丝加入 Ag NWs 透明导电电极,利用电场精确地调控透明电极中 Ag NWs 的对齐方式,在给定的透射率下表现出较低的薄层电阻($R_s = 0.36\Omega/\text{sq}$, $T_{550\text{nm}} = 92\%$),得到了性能优异的 Ag NWs 透明电极,拓宽了 Ag NWs 在透明电极中的应用。

3 结论与展望

近年来,基于 Ag NWs 的 TCF 以其良好的电学性能和光学性能成为了最具潜力的 ITO 替代电极材料。Ag NWs 通常与石墨烯、导电高分子等其它材料复合作为柔性透明电极,广泛地应用于穿戴电子设备、可折叠智能手机、柔性传感器、有机太阳能电池等^[3, 5, 29, 30]领域。迄今为止,以制备高透明度和低薄层电阻的 TCF 为目标的研究已取得了显著成效,然而在保证高透明度和低薄层电阻的前提下,如何兼顾其它性能要求(如与基底的粘附性^[31]、雾度^[32, 33]以及稳定性^[17, 32]等),从而设计出性能优良、工艺简单和环境友好的方法,以满足 Ag NWs 在电极材料中的应用需求,将是我们迫切解决的问题。

参考文献:

- [1] Zilberberg K, Riedl T. *J Mater Chem A*, 2016, 4(38): 14481~14508.
- [2] He L X, Tjong S C. *Mater Sci & Eng. R*, 2016, (109): 1~101.
- [3] Chen D, Liang J J, Pei Q B. *Sci China Chem*, 2016, 59(6): 659~671.
- [4] Huang Y, Liao S Y, Ren J, Hailin B K, Wu P H. *Nano Res*, 2016, 9(4): 917~924.
- [5] Fallahi H, Azizi H, Ghasemi I, Karrabi M. *Org Electron*, 2017, (44)74~84.
- [6] He W W, Ye C H. *J Mater Sci Technol*, 2015, 31(6): 581~588.
- [7] Hu L B, Kim H S, Lee J Y, Peumans P, Cui Y. *Acs Nano*, 2010, 4(5): 2955~2963.
- [8] Zhao S F, Li J H, Cao D X, Zhang G P, Li J, Li K, Yang Y, Wang W, Jin Y F, Sun R, Wong C P. *Acs Appl Mater Inter*, 2017, 9(14): 12147~12164.
- [9] Tao Y, Li J, Li K, Wang H, Chen P, Duan Y H, Chen Z, Liu Y F, Wang H R, Duan Y. *Org Electron*, 2017, (41) 179~185.
- [10] Trung T N, Arepalli V K, Gudala R, Kim E T. *Mater Lett*, 2017, (194) 66~69.
- [11] Riviere L, Lonjon A, Dantras E, Lacabanne C, Olivier P, Gleizes N R. *Eur Polym J*, 2016, (85) 115~125.
- [12] Da Silva R R, Yang M X, Choi S I, Chi M F, Luo M, Zhang C, Li Z Y, Camargo P H C, Ribeiro S J L, Xia Y N. *Acs Nano*, 2016, 10(8): 7892~7900.
- [13] Zhan K, Su R, Bai S H, Yu S H, Cheng N, Wang C L, Xu S, Liu W, Guo S S, Zhao X Z. *Nanoscale*, 2016, 8(42): 18121~18133.
- [14] Singh M, Rana T R, Kim S, Kim K, Yun J H, Kim J. *Acs Appl Mater Inter*, 2016, 8(20): 12764~12771.
- [15] Xue R, Wang X W, Chen X L, Zhang M Y, Qi S H. *Rsc Adv*, 2016, 6(31): 25960~25966.
- [16] Kim S, Lee H, Na S, Jung E, Kang J G, Kim D, Cho S M, Chae H, Chung H K, Kim S B, Lee B W, Kim K E, Lee S, Lee S J, Kim H, Lee H J. *Nanotechnology*, 2015, 26(13): 135705~135736.
- [17] Liu B, Yan H Q, Chen S Y, Guan Y W, Wu G G, Jin R, Li L. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12(1): 212~221
- [18] Kou P, Yang L, Chang C, He S. *Sci Rep*, 2017, (7) 42052~42059.
- [19] Xiong W W, Liu H L, Chen Y H, Zheng M L, Zhao Y Y, Kong X B, Wang Y, Zhang X Q, Wang P F, Jiang L. *Adv Mater*, 2016, 28(33): 7167~7172.
- [20] Park J H, Hwang G T, Kim S, Seo J, Park H J, Yu K, Kim T S, Lee K J. *Adv Mater*, 2017, 29(5): 1603473~1603482.
- [21] Wu F, Li Z, Ye F, Zhao X L, Zhang T, Yang X N. *J Mater Chem C*, 2016, 4(47): 11074~11080.
- [22] Park B, Bae I G, Huh Y H. *Sci Rep*, 2016, (6) 19485~19292.
- [23] Mutiso R M, Sherrott M C, Rathmell A R, Wiley B J, Winey K I. *Acs Nano*, 2013, 7(9): 7654~7663.
- [24] Kwon Y T, Moon J W, Choi Y M, Kim S, Ryu S, Choa Y H. *J Phy Chem C*, 2017, 121(10): 5740~5746.
- [25] Lee Y, Min S Y, Kim T S, Jeong S H, Won J Y, Kim H, Xu W, Jeong J K, Lee T W. *Adv Mater*, 2016, 28(41): 9109~.
- [26] Chiang K M, Huang Z Y, Tsai W L, Lin H W. *Org Electron*, 2017, (43): 15~20.
- [27] Hsu P C, Wang S, Wu H, Narasimhan V K, Kong D, Lee H R, Cui Y. *Nat Commun*, 2013, 4(5): 2522~2528.
- [28] Kang S, Kim T, Cho S, Lee Y, Choe A, Walkeer B, Ko S O, Kim J Y, Ko H. *Nano Lett*, 2015, 15(12): 7933~7942.
- [29] Abbasi N M, Yu H J, Wang L, Abdin Z, Amer W A, Akram M, Khalid H, Chen Y S, Sallem M, Sun R, Shan J. *Mater Chem Phy*, 2015, (166) 1~15.
- [30] Jeog S M, Kim J H, Song S, Seo J, Hong J I, Ha N Y, Takezoe Hideo, Jeong J, Kim H. *Rsc Adv*, 2015, 5(63): 51086~51091.
- [31] Jin Y X, Li L, Cheng Y R, Kong L Q, Pei Q B, Xiao F. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(10): 1581~1587.

- [32] Ackermann T, Neuhaus R, Roth S. *Sci Rep*, 2016, (6) 34289~.
- [33] Lee S H, Lim S, Kim H. *Thin Solid Films*, 2015, (589) 403~407.

Study on the Preparation Method of Silver Nanowires

LI Si-min^{1,2}, SHANG Ying-chao^{1,2}, HU Ji-wen^{1,2*}, LIAO Bing^{1,3*}, LIN Shu-dong^{1,2}, PANG Hao^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Cellulose and Lignocelluloses Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: In recent years, flexible and transparent electronic equipments have developed rapidly, such as stretchable solar cells, foldable smart phones, and flexible organic light-emitting diodes. The materials which play important roles in flexible and transparent electronic equipment, have attracted more and more attentions. Because of the excessive brittleness, however, the traditional transparent conductive material of indium tin oxide (ITO) cannot meet the needs of flexible electronic equipment, so many alternative materials appeared, such as carbon nanotubes, graphite, metal nanowires, and conductive polymers. Among them, the silver nanowires (Ag NWs) have become the most promising ITO alternative materials with high conductivity, good flexibility and high transparency. In this mini-review, the synthetic methods of the Ag NWs based on the aspect ratio, the contact between nanowires and network structure are summarized in the purpose of exploring the ways to obtain transparent conductive film (TCF) with high transparency and low sheet resistance.

Key words: Silver nanowires; Electrode; Transparency; Flexible; Sheet resistance