

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.005

## 银纳米线的合成及其透明导电膜的性能研究

唐群涛 沈鸿烈 郑超凡 张三洋

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

**摘要:**采用溶剂热法制备银纳米线(AgNWs),通过控制实验过程中的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和硝酸银的比例及氯离子与银离子的摩尔比研究这些参数对 AgNWs 长度及直径的影响。研究发现,当 PVP 与硝酸银的摩尔比为 4.5 : 1 且氯离子与银离子的摩尔比为 2 : 85 时,银纳米线具有较合适的长度及直径且在溶液中具有优越的分散性,适合于导电膜的制备。采用该参数银纳米线制备出的导电膜最高品质因子达到 24,高于掺锡氧化铟(Indium tin oxide,ITO)薄膜的品质因子 9,且具有较好的抗弯折性能。结果表明,银纳米线透明导电薄膜在有机太阳能电池(Organic photovoltaic,OPV)和有机发光二极管(Organic light-emitting diode,OLED)等柔性电子器件领域有很大的应用潜力。

**关键词:**溶剂热法;银纳米线;透明导电膜

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2015)05-0659-06

## Synthesis of Silver Nanowires and Properties of Transparent Conductive Films

Tang Quntao, Shen Honglie, Zheng Chaofan, Zhang Sanyang

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

**Abstract:** Silver nanowires (AgNWs) are synthesized by the solvothermal method, in which the molar ratio of PVP and AgNO<sub>3</sub> and the molar ratio of Cl<sup>-</sup> and Ag<sup>+</sup> are changed respectively to study their effect on lengths and diameters of silver nanowires. It is found that only when the molar ratio of PVP and AgNO<sub>3</sub> is 4.5 : 1 accompanied with a molar ratio of Cl<sup>-</sup> and Ag<sup>+</sup> fixed at 2 : 85, the AgNWs possess the characteristics of appropriate length, diameter and well-dispersibility, which is suitable for conductive films. The highest figure of merit of the obtained film is 24, which is higher than that of indium tin oxide (ITO), 9. The flexibility of the AgNWs film demonstrates its potential application in flexible devices including organic photovoltaic (OPV) and organic light-emitting diode (OLED).

**Key words:** solvothermal method; silver nanowires; transparent conductive films

随着电子器件向轻便化,小型化和柔性化不断发展,性能优越的传统透明导电材料掺锡氧化铟(Indium tin oxide,ITO)越来越无法满足应用的需求<sup>[1-3]</sup>。这主要源于两个方面的因素<sup>[4-5]</sup>:(1)由于铟元素储量有限,随着其储量地不断减少,ITO薄

膜的成本会大幅增加;(2)ITO薄膜脆性大,在其弯折过程中容易产生裂纹,从而使得薄膜的性能大幅降低,影响器件性能。虽然针对铟元素储量有限的问题,研究人员研发出了性能优越且储量丰富的透明导电氧化物以降低导电膜的成本,如 AZO

**基金项目:**国家自然科学基金(61176062)资助项目;江苏省前瞻性联合创新项目(BY2013003-08)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

**收稿日期:**2015-07-05;**修订日期:**2015-08-30

**通信作者:**沈鸿烈,博士,教授,博士生导师,E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn。

等,但是本身脆性大依然是限制透明导电氧化物在柔性电子器件中广泛应用的一大障碍。因此,如何开发出光电性能与抗弯折性能均十分优越的透明导电膜成为研究人员关注的焦点。近年来,随着纳米技术的不断发展,银纳米材料因其传热导电性高、抗菌及催化能力强,并在其表面等离子吸收峰附近的非线性光学响应超快而越来越受到研究人员的关注,其中作为一维纳米材料的银纳米线(AgNWs)因其优越的光电性能与耐弯折性能更是受到研究人员的青睐。银是电的良导体,其电阻率低、导电率高,将 AgNWs 应用于导电层将收集的电流导出,与透明导电氧化物(Transparent conductive oxide, TCO)材料相比可以大大降低能损。如果采用直径小于入射光波长的 AgNWs 作为电极材料,不仅能够增加太阳能电池的电极集流面积且 not 阻挡光的透过,而且还能利用光的衍射等特性,充分吸收光能。因此 AgNWs 被视为是最有可能替代传统 ITO 透明电极的材料,为实现柔性、可弯折 LED 显示、触摸屏等提供了可能,并已有大量的研究将其应用于薄膜太阳能电池<sup>[6]</sup>。此外,由于银纳米线的大长径比效应,使其在导电胶、导热胶等方面的应用中也具有突出的优势<sup>[7]</sup>。

目前制备银纳米线的方法主要可分为物理法与化学法两种。大部分物理法的工艺较复杂、技术水平要求高、能耗大、产品质量低、均匀性差,不利于大规模生产的实现。化学法中的溶剂热法因其自身独有的特征(如工艺简单,可控性高和产率高等)而吸引了广大科研工作者的关注<sup>[8-9]</sup>。虽然采用溶剂热法制备银纳米线的报道较多,但是针对适合导电膜制备较为合适的银纳米线的合成的报道并不多见。本文采用溶剂热法重点研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和硝酸银的比例及氯离子与银离子的摩尔比对制备的银纳米线长度与直径的影响,发现当聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和硝酸银的比例为 4.5 : 1 且氯离子与银离子的摩尔比 2 : 85 时,制备银纳米线的直径约为 100 nm,而其长度约为 50  $\mu\text{m}$ ,该参数的纳米线不仅在溶液中分散稳定且长度较长,适合于透明导电膜的制备。采用旋涂的方法将该参数下制备的银纳米线涂敷成膜,研究发现制备出的导电膜最高品质因子达到 24,高于 ITO 薄膜的品质因子 9,且具有较好的抗弯折性能,这表明银纳米线透明导电膜有望用于柔性电子器件。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )(AR, 99.8%, 南京化学试剂

有限公司), PVP(AR, MW = 1 300 000, 阿拉丁试剂有限公司), 乙二醇(EG)(AR, 99%, 南京化学试剂有限公司), 氯化钠( $\text{NaCl}$ )(AR, 99%, 南京化学试剂有限公司), 30% 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )(AR, 30%, 南京化学试剂有限公司), 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )(AR, 99%, 南京化学试剂有限公司), 无水乙醇(AR, 99%, 南京化学试剂有限公司)。

### 1.2 银纳米线的制备

本文采用溶剂热法制备银纳米线,具体实验步骤为:先配制 0.22 mg/ml 的氯化钠溶液 5 ml。将 1.6 g PVP 溶解在 50 ml 乙二醇中,水浴加热搅拌溶解,温度设置为 95  $^{\circ}\text{C}$ 。待 PVP 完全溶解后,用移液枪取一定量氯化钠溶液(其中氯离子与银离子的摩尔比分别控制为 1 : 85, 2 : 85, 3 : 85 与 4 : 85)加入到 PVP 乙二醇溶液中形成均匀混合溶液 A(此过程中忽略氯化钠溶液体积对整体体积的影响)。同时,取 0.54 g  $\text{AgNO}_3$  溶解在 30 ml 乙二醇中得到溶液 B。接着,将溶液 A 缓慢滴加到溶液 B 中得到均匀混合溶液 C。最后将 80 ml 混合液 C 转移至 100 ml 反应釜中,将反应釜置于 160  $^{\circ}\text{C}$  下反应 7 h,待反应结束且自然冷却到室温后,按体积比 1 : 9 取所得溶液与乙醇加入到离心管,将产物于 1 500 r/min 下离心 20 min,经多次离心除去小的银纳米颗粒、短的银纳米线和残余 PVP。最终将得到的 AgNWs 溶于乙醇中得到浓度 2 mg/ml 银纳米线溶液。

### 1.3 银纳米线透明导电薄膜的制备

本实验中银纳米线透明导电膜的制备采用旋涂法完成,制备导电膜的 AgNWs 溶液选用分散稳定不沉淀且长度较长的 AgNWs。衬底采用尺寸为 2 cm  $\times$  2 cm 的载玻片,其清洗方法是先采用洗洁精超声清洗 20 min,然后用去离子水超声清洗多次,最后用氮气吹干。为了提高薄膜的均匀性,旋涂前需对衬底进行亲水化处理,即将衬底放入浓硫酸 : 双氧水 : 蒸馏水 = 1 : 1 : 5(体积比)混合溶液中于 85  $^{\circ}\text{C}$  下水浴加热 15 min,然后用去离子水冲洗多次,最后用氮气吹干。根据前期的实验结果,本实验控制旋涂时间为 60 s,转速为 1 300 r/min,每次旋涂过程中使用的银纳米线乙醇溶液为 50  $\mu\text{l}$ 。为了研究 AgNWs 覆盖率对导电膜性能的影响,实验过程中通过旋涂次数的控制获得了不同 AgNWs 覆盖率的导电膜,分别以 SC1, SC2, SC3, SC4, SC5 表示,其中数字代表旋涂次数。

### 1.4 表征方法

采用 Hitachi S-4800 扫描电镜观察滴加于单

晶硅衬底上且干燥后的纳米材料的形貌与尺寸;采用 Shimadzu UV3600 分光光度计在 350 ~ 1 000 nm 范围内对 AgNWs 透明导电膜进行透过率测试;采用四探针测试台(KDY-1)对薄膜的电学性能进行测试。

### 1.5 银纳米线透明导电膜抗弯折性能测试

为了测试银纳米线透明导电薄膜的抗弯折性能,本实验以尺寸为 5 cm × 5 cm 的聚对苯二甲酸类塑料(PET)作为衬底,采用旋涂的方法将 PVP 与硝酸银的摩尔比为 4.5 : 1 且氯离子与银离子摩尔比为 2 : 85 条件下制备的银纳米线涂覆成膜,其中旋涂转速为 4 000 r/min,时间为 60 s,旋涂次数为 3 次。为了提升 PET 表面银纳米线薄膜的均匀性,涂覆前首先采用磁控溅射设备(MSIB-6000)对 PET 衬底进行氧等离子体处理 10 min(具体处理参数:氧气流量 10 sccm,气压 2 Pa,功率 100 W,衬底温度 25 ℃)。抗弯折性能测试过程中,弯折状态下 PET 衬底的曲率半径保持为 3 mm,薄膜的抗弯折性能以薄膜弯折一定次数前后其方块电阻的相对变化值为依据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯离子与银离子摩尔比对银纳米线制备的影响

不同氯离子与银离子摩尔比所制备银纳米线的扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)图如图 1 所示。根据图 1 可初步判断,当氯化钠含量过高或过低时均会导致银纳米线产率较低,同时伴随一定量的银纳米颗粒出现。在

反应过程中,主要是氯离子的含量对银纳米线生长产生影响。当氯离子含量过低时,乙二醇在高温下直接将硝酸银中的银离子还原,预成核过程迅速形成饱和溶液,PVP 的存在加速晶核生长,因此易得到球状纳米颗粒。随着氯离子的浓度的增加,其与银离子结合形成 AgCl 胶体的含量增加,这使得溶液中银离子含量降低,在较高温度下溶液中最容易生成热力学上较稳定的五元多重孪晶作为银纳米线形成的籽晶,加之 PVP 的作用,最终会各向异性生长得到银纳米线。当氯化钠浓度较高时,溶液中会形成大量的 AgCl 胶体,其可逆过程会向溶液中释放更多的银离子,这也会导致晶核成核速度大于生长速度,尽管 PVP 会优先吸附在{100}晶面上抑制生长,但是部分 PVP 也会吸附在{111}晶面上形成覆盖层,这就使得最终溶液中形成了银纳米线和大量类球状银纳米线颗粒,如图 1(g, h)所示。

不同氯化钠加入量下制备的银纳米线的直径和长度如图 2 所示。由图 2 可见,氯化钠的加入量对银纳米线的生长过程有着重要的影响。随着氯化钠的加入量的增加,所制备的银纳米线长度先增加后减少并在氯离子与银离子摩尔比为 2 : 85 时出现峰值。在氯离子与银离子摩尔比小于 2 : 85 时,随着氯化钠的加入量增加,溶液中银离子浓度会减少,成核速度大于生长速度,溶液中生成的多重孪晶的数量逐渐增多,在 PVP 作用下使其各向异性生长,产生的银纳米线多并且平均长度增大,平均直径减小。当氯离子与银离子摩尔比大于 2 : 85 后,氯离子与银离子结合生长的 AgCl 胶体增

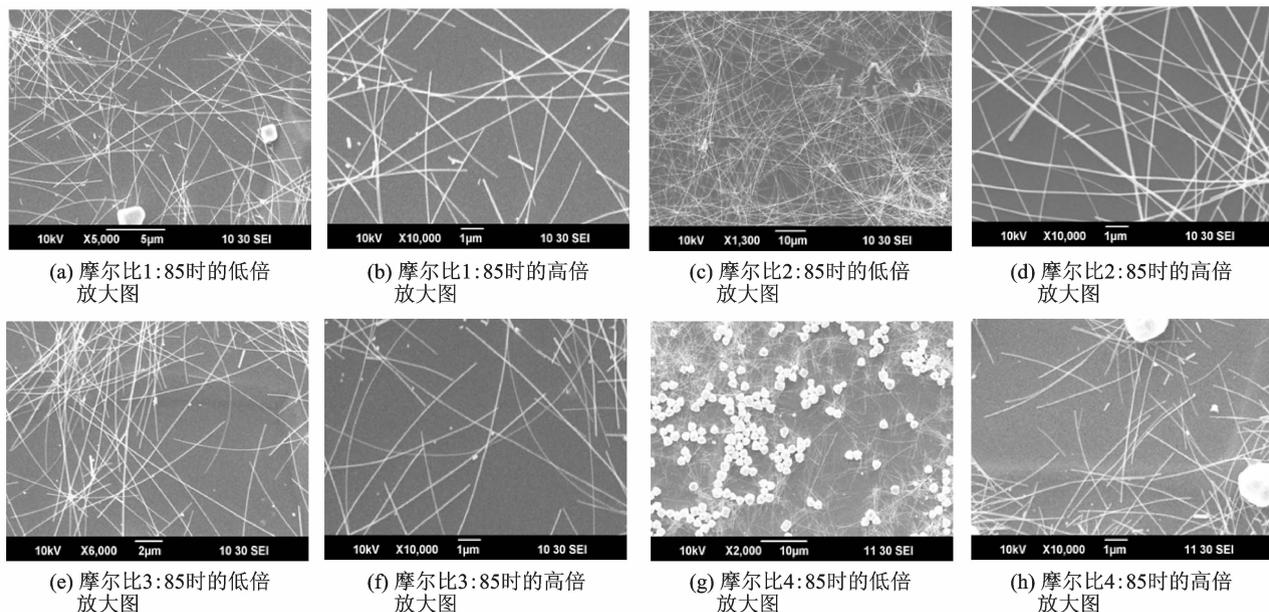


图 1 不同氯离子与银离子摩尔比所制备银纳米线的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of silver nanowires prepared under different molar ratios of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Ag}^+$

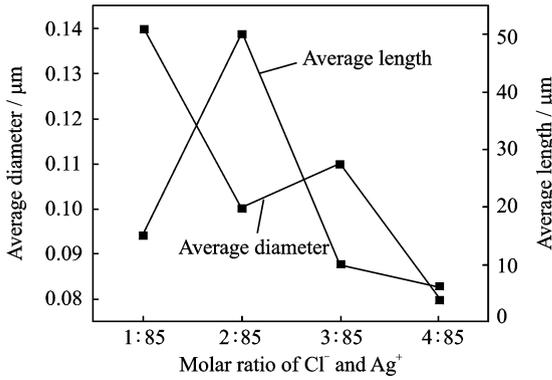


图2 银纳米线的直径及长度随氯离子与银离子摩尔比的变化趋势

Fig. 2 Shifting trend of diameter and length of silver nanowires with molar ratio of Cl<sup>-</sup> and Ag<sup>+</sup>

多,其分解过程产生的银离子也增加,导致生长速度大于成核速度,PVP除了选择性吸附在{100}面上抑制其生长,还会包覆在{111}面上导致制备得到的银纳米线中混合大量类球状银纳米颗粒,银纳米线平均长度减少,纳米线的直径也有略微增加。当氯离子与银离子摩尔比为4:85时,银纳米线很难生长,几乎都为较大的银纳米颗粒,故所测得银纳米线直径较之前减小。

## 2.2 PVP与硝酸银摩尔比对银纳米线制备的影响

图3为不同PVP与硝酸银摩尔比制备的银纳米线SEM图,其中氯离子与银离子摩尔比均为2:85。由图3可见,实验所得产物均为一维材料且相互交叉在一起,这表明溶剂热法在制备银纳米线方面具有较高的产率。通过对不同条件下制备的纳米线的长度与直径进行统计对比发现(图4),

减小,而其长度则随着PVP量的增加先减小后增加,当PVP与硝酸银摩尔比变为5:1时长度又减小,虽然纳米线的长度在PVP的增加过程中出现波动,但总的趋势还是随着PVP含量的增加纳米线长度逐渐减小。

在制备银纳米线的过程中,五孪晶的形成是制备银纳米线的关键。在以PVP作为表面活性剂制备银纳米线的反应过程中,PVP与银的不同晶面的结合能力存在差异是银纳米线各向异性生长的关键所在。PVP中的酰基会与银原子形成Ag-O键,这使得PVP与{110}晶面的结合能力远大于{111}晶面,从而抑制了银纳米颗粒在{100}晶面的生长,而PVP与{111}晶面的结合力较差,这使得{111}面的生长能够继续进行,最终生成截面为五边形的银纳米线。当PVP的量过多时会导致其在银纳米颗粒表面大面积包覆,从而失去了其对银纳米颗粒不同晶面的选择性吸附,这使得银纳米颗粒的各向异性生长受到大大限制,从图3(i,j)中可观察到部分纳米粒子与部分银纳米线。

本文实验中银纳米线透明导电膜的制备采用旋涂法,因此AgNWs在溶液中优越的分散性与稳定性是将其制备为性能优越导电膜的前提。理论上,长径比越大的银纳米线越适合导电膜的制备且获得导电膜的性能越优越。但是在实际应用过程中,制备获得的长度较长的银纳米线容易相互缠绕,从而使其难以在溶剂中均匀分散且容易沉淀。若能够通过合成工艺与分散工艺的改进获得均匀分散且长度很长的纳米线溶液,对于实际的应用而言将是巨大的飞跃。本文实验中,PVP与硝酸银摩尔比为4.5:1条件下制备的纳米线较长且在乙

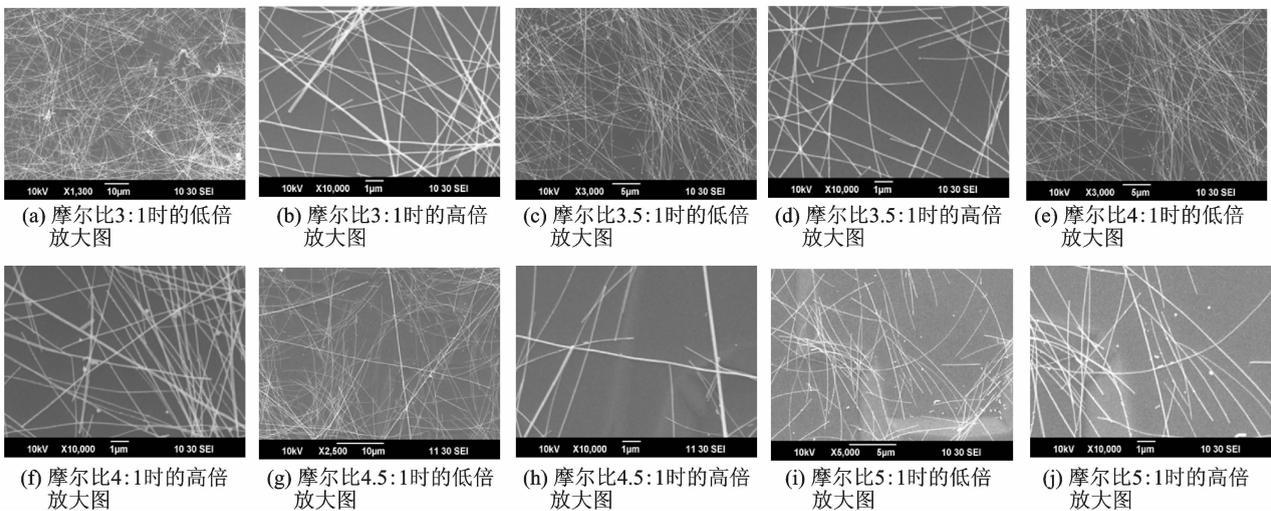


图3 不同PVP与硝酸银摩尔比制备的银纳米线SEM图

Fig. 3 SEM images of silver nanowires prepared under various molar ratios of PVP and AgNO<sub>3</sub>

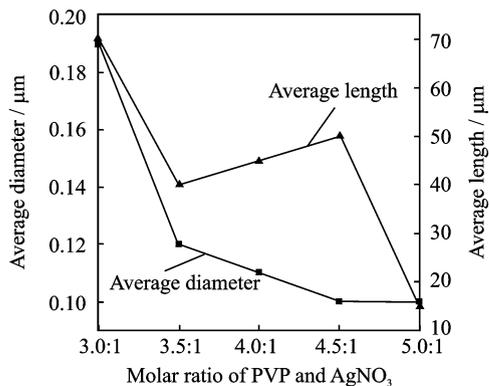


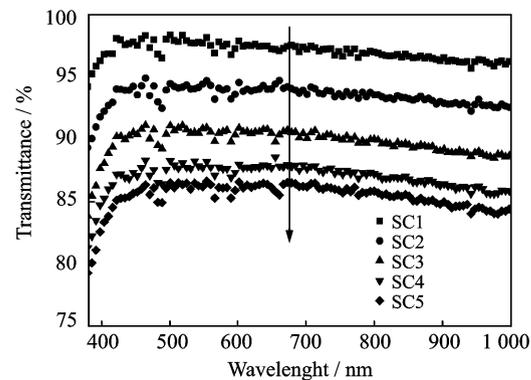
图 4 银纳米线的直径及长度随 PVP 与硝酸银摩尔比的变化趋势

Fig. 4 Shifting trend of diameter and length of silver nanowires with molar ratio of PVP and AgNO<sub>3</sub>

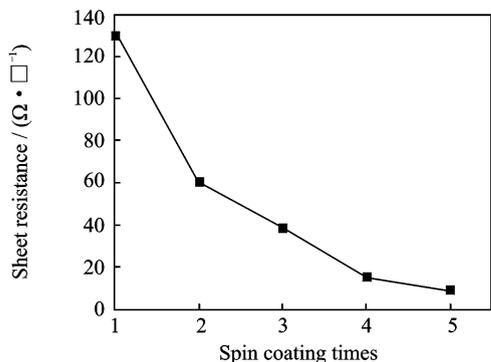
醇溶剂中具有较好的分散性, 高于 4.5 : 1 比例条件下制备的纳米线极易团聚沉淀, 而低于该比例条件下制备的纳米线长度相对较短亦不适合导电膜的制备。故下文实验中导电膜的制备采用该条件下制备的银纳米线进行。

### 2.3 银纳米线透明导电膜性能表征

图 5(a) 为不同旋涂次数下所制备的银纳米线



(a) 透光率光谱



(b) 方块电阻值

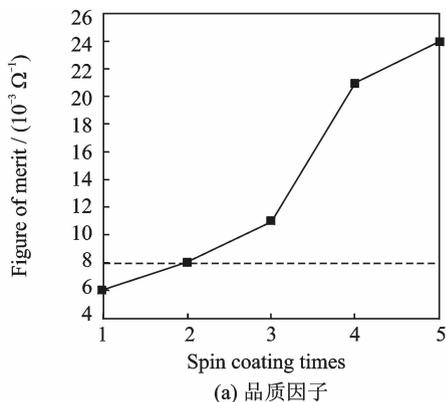
图 5 不同旋涂次数制备的银纳米线透明导电膜的透过率光谱和方块电阻值

Fig. 5 Transmittance spectra and sheet resistance of silver nanowire transparent conductive film prepared with different spin coating times

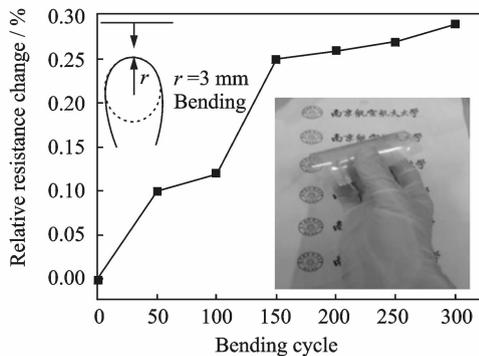
导电膜的透过率光谱。由图可见, 由于衬底表面纳米线的覆盖率逐渐增加, 入射光透过薄膜的概率不断降低, 因此薄膜的透过率随着旋涂次数的增加而不断降低。同时, 由于覆盖率的增加, 银纳米线之间的交叉连接增加, 从而增加了电子在纳米线之间传输的概率, 因此增加了薄膜的导电性(图 5(b))。随着旋涂次数由 1 次增加至 5 次, 薄膜在 550 nm 处的透光率由 97.6% 降低至 85.8%, 而薄膜的方块电阻则由 130 Ω/□ 降低至 9 Ω/□。由此可见, 透过率与方块电阻是两个相互矛盾的因素。为了综合评价透明导电膜的性能, 一般需要计算薄膜的品质因子为

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (1)$$

式中  $T$  与  $R_s$  分别表示薄膜在 550 nm 处的透过率及该薄膜的方块电阻。通过计算银纳米线薄膜的品质因子发现, 随着旋涂次数由 1 次增加为 5 次, 薄膜的品质因子由 6 增加为 24, 该值大于常见的 ITO 薄膜的品质因子 8~9(图 6(a) 虚线)。图 6 为



(a) 品质因子



(b) 方块电阻的相对变化值

图 6 不同旋涂次数所得薄膜的品质因子与旋涂 3 次薄膜在不同弯折次数后其方块电阻的相对变化值

Fig. 6 Figures of merit of films with various spin coating times and relative resistance change of film with spin coating times fixed at three under bending text (the up-left and up-right insets correspond to test condition and test process, respectively)

不同旋涂次数所得薄膜的品质因子与旋涂3次薄膜在不同弯折次数后其方块电阻的相对变化值,其中图6(b)中左上插图测试条件,右下插图测试过程。

针对柔性器件的应用,薄膜的抗弯折性也是一个重要的技术指标。图6(b)中对旋涂3次所得薄膜进行抗弯曲测试,结果显示,随着弯曲次数的增加薄膜的方块电阻相对变化值增加,但是在可接受的范围。这表明制备的银纳米线薄膜具有一定的抗弯折性,为其日后在柔性器件方面开展应用打下了一定的基础。

### 3 结 论

(1)分析了氯化钠加入量对银纳米线生长的影响,结果表明,随着氯化钠加入量的不断增加,纳米线的长度先增加后减小,在氯离子与银离子摩尔比为2:85处纳米线长度达到最大值,氯化钠加入过少或过多影响反应溶液中五元多重孪晶的形成,最终影响纳米线长度。

(2)PVP与硝酸银的摩尔比对银纳米线的表面形貌有着至关重要的影响,特别是直径、长度。通过分析不同方案下制备得到的银纳米线的SEM图,并且分别测量其直径、长度,发现当PVP与硝酸银的摩尔比为4.5:1,氯离子与银离子摩尔比为2:85时,银纳米线的直径约为100 nm,长度约为50  $\mu\text{m}$ ,该长径参数下的纳米线在溶液中易于分散,适合导电膜的制备。

(3)采用旋涂的方法制备银纳米线透明导电膜,随着旋涂次数从1次增加至5次,薄膜在550 nm处的透光率由97.6%降低为85.8%,方块电阻由130  $\Omega/\square$ 降低至9  $\Omega/\square$ ,品质因子逐渐由6增加至24,当旋涂次数增加为3次以后,其品质因子均高于ITO薄膜的品质因子9,表明银纳米线具有优越的光电性能。

(4)对银纳米线薄膜进行抗弯曲性能测试表明该薄膜具有较好的耐弯折性,表明其有望应用于柔性电子器件。

#### 参考文献:

[1] Yao S, Zhu Y. Wearable multifunctional sensors u-

sing printed stretchable conductors made of silver nanowires[J]. *Nanoscale*, 2014,6(4): 2345-2352.

- [2] Zhang X, Yan X, Chen J, et al. Large-size graphene microsheets as a protective layer for transparent conductive silver nanowire film heaters [J]. *Carbon*, 2014, 69: 437-443.
- [3] Seo K, Lee J, Cho N, et al. Simple brush painted Ag nanowire network on graphene sheets for flexible organic solar cells[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)*, 2014, 32(6): 6-12.
- [4] Li Yang, Cui Peng, Wang Luyang, et al. Highly bendable, conductive, and transparent film by an enhanced adhesion of silver nanowires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(18):9150-9155.
- [5] Madaria A R, Kumar A, Ishikawa F N, et al. Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique[J]. *Nano Res*, 2010,3(18):564-573.
- [6] 孙旭, 黄英, 王雷, 等. 基于银纳米线的柔性透明导电薄膜的研究[J]. *材料开发与应用*, 2013,28(6): 95-100.  
Sun Xu, Huang Ying, Wang Lei, et al. Study on the flexible transparent conductive film based on silver nanowire [J]. *Development and Application of Materials*, 2013,28(6): 95-100.
- [7] 李晓晓. 银纳米线和银纳米支状材料的制备与应用[D]. 杭州:浙江大学, 2012.  
Li Xiaoxiao. Preparation and applications of silver nanowires and silver branched nanomaterials [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [8] 钱逸泰, 谢毅, 唐凯斌. 非氧化物纳米材料的溶剂热合成[J]. *中国科学院院刊*, 2001, 2(1): 26-28.  
Qian Yitai, Xie Yi, Tang Kaibin. Solvothermal synthesis of non-oxide nanoscale materials[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Science*, 2001, 2(1): 26-28.
- [9] 陈超华, 易早, 谭秀兰, 等. 溶剂热法中  $\text{Na}_2\text{S}$  浓度对银纳米线合成的影响[J]. *功能材料*, 2014,45(3): 3075-3078.  
Chen Chaohua, Yi Zao, Tan Xiulan, et al. The influence of the sodium sulfide on the synthesis of silver nanowires via a solvothermal method[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014,45(3): 3075-3078.