

银纳米线及其透明导电膜的制备

梁树华¹, 卫文飞², 何 岗², 胡卫南²

(1. 深圳市东方亮化学材料有限公司, 广东 深圳 518000; 2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074)

摘 要: 采用水热法, 以乙二醇(EG)作为还原剂和溶剂制备银纳米线, 在硝酸银(AgNO_3)与聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)摩尔比为 1:2 时, 加入 1.0 mg/mL 的氯化钠(NaCl), 在 160 °C 的高压反应釜中反应 7 h, 经用去离子水洗涤静置, 得到直径为 100 nm 左右、长度 30~50 μm 的银纳米线。将得到的银纳米线用无水乙醇配制成 1.0 mg/mL 的分散液, 在 1000 r/min 下旋涂制备成膜, 然后再以 4000 r/min 速率旋涂浓度为 21 mg/mL 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的 1-甲基-2-吡咯烷酮溶液, 可制备成具有良好附着性能、透明率为 92.90%、方块电阻为 12 (Ω/\square)的透明膜。

关键词: 银纳米线; 透明膜; 旋涂; 透光性; 方块电阻

中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)05-0707-04

网络出版时间: 2016-04-26 19:11:10

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20160426.1911.013.html>

Preparation of Silver Nanowires and Transparent Conductive Film

LIANG Shuhua¹, WEI Wenfei², HE Gang², HU weinan²

(1. Shenzhen Eastlight Chemical Co., Ltd, Shenzhen 518000, Guangdong, China;

2. College of Materials and Chemistry China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: Silver nanowires were synthesized by a hydrothermal method from AgNO_3 with polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) with mole ratio as 1:2, 1.0 mg/mL NaCl, and ethylene glycol (EG) as a reducing agent. The silver nanowires synthesized in autoclave at 160 °C for 7 h are about 100 nm in diameter and about 30–50 μm in length. The transparent conductive film was firstly prepared with the silver nanowires (1.0 mg/mL in EG) at rotating speed of 1 000 r/min and then coated with 21 mg/mL polymethylmethacrylate (PMMA) 1-methyl-2-PVP solution at rotating speed of 4 000 r/min. This film prepared has a good adhesion performance, the transparency of 92.90% and the sheet resistance of 12 Ω/\square .

Keywords: silver nanowires; transparent film; spin coating; translucent; sheet resistance

除了 ITO^[1], 制备透明导电膜(TCFs)的材料还有石墨烯^[2]、碳纳米管^[3]、金属纳米线^[4]等。其中银纳米线透明导电膜, 因银纳米线制备相对简单, 既可在硬质基材上成膜, 又可在有机柔性基片上成膜^[5], 并且制备出的 TCFs 具有优异的透光性能和较小的表面电阻, 因此在光电、生物传感、催化、二极管和触摸屏等领域有着广泛的应用前景^[6-9]。

针对银纳米线的制备已开展了众多的研究工作, 其合成方法有电化学法、化学还原法、光还原法、微波加热法等^[10]。目前很多学者也对银纳

米线制备透明导电膜进行了研究。Lin 等^[11]使用多元醇法制备的银纳米线成膜, 在可见光平均波长下具有 92.15% 的透光率, 方块电阻为 20 Ω/\square 。Park 等^[12]将银纳米线经油墨印刷工艺制备成膜, 其电阻为 32 Ω/mm 时具有 95% 的透光率。Jiu 等^[13]使用长度大于 60 μm 、直径约为 60 nm 的银纳米线, 制备出方块电阻为 25 Ω/\square , 550 nm 波长处的透光率为 91% 的薄膜。Madaria 等^[14]在柔性衬底聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上使用银纳米线制备出方块电阻为 10 Ω/\square , 透光率为 85% 的透明导电膜。

收稿日期: 2015-12-28。 修订日期: 2016-01-13。

基金项目: 国家自然科学基金(50972135); 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放课题(KF201305)。

第一作者: 梁树华(1964—), 男, 博士, 高级工程师。

Received date: 2015-12-28. Revised date: 2016-01-13.

First author: LIANG Shuhua (1964—), male, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: 755811996@qq.com

本研究通过简单易于操作的多元醇溶液法制备银纳米线,并将制备的银纳米线经旋涂制备成透明导电膜。该导电膜具有较小的方块电阻和较好的透光性能,为后续应用到太阳能电池正面电极的研究打下了良好的基础。银纳米线透明导电膜的应用不仅适用于硬质基材如 Si 基片^[15],对于制备成有机柔性导电膜,用于薄膜太阳能电池上,具有借鉴意义^[5]。

1 实验

使用的 AgNO_3 、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)、乙二醇(EG)、NaCl、无水乙醇、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、1-甲基-2-吡咯烷酮均为分析纯。首先配制浓度为 37 mg/mL 的 PVP 和浓度为 1.0 mg/mL 的 NaCl 乙二醇溶液 30 mL;然后配制浓度为 0.25 mol/L 的 AgNO_3 乙二醇溶液 20 mL,此步骤需要在避光的环境中进行;接着将配制好的 PVP 和 NaCl 溶液加入 AgNO_3 溶液中(AgNO_3 与 PVP 的摩尔比为 1:2),继续搅拌 10 min 左右;最后将配制好的混合溶液倒入高压反应釜中,在电热恒温鼓风干燥箱中 160 °C 反应 7 h,得到银纳米线。

将制备的银纳米线配成浓度约 1.0 mg/mL 的无水乙醇分散液备用,同时制成浓度为 21 mg/mL PMMA 的 1-甲基-2-吡咯烷酮溶液,PMMA 与 1-甲基-2-吡咯烷酮的质量比为 1:40。选用经超声清洗的 2 cm×2 cm 的玻璃片为基板,进行旋涂制备透明导电膜。首先在 1 000 r/min 下旋涂 10 s 银纳米线的无水乙醇分散液;然后将旋涂有银纳米线的玻璃基片放在 100 °C 的加热板上加热 10 s,使无水乙醇挥发;再将 PMMA 溶液在 4 000 r/min 下旋涂 10 s;最后在 300 °C 的加热板上退火 1 min,制备出银纳米线透明导电膜。对透明膜进行方块电阻以及紫外漫发射透光性能测试。

将银纳米线无水乙醇分散液滴加在 X 射线衍射(XRD)测试使用的玻璃基板上,经过电热恒温鼓风干燥箱 50 °C 干燥处理 20 min,待无水乙醇挥发完全后,用德国 BRUKER 公司生产的 D8-Focus 型 X 射线衍射仪分析样品物相组成,扫描间隔 0.02°,范围为 10°~80°。

将银纳米线无水乙醇分散液滴加在硅基片上,经过电热恒温鼓风干燥箱 50 °C 干燥处理 20 min,待无水乙醇挥发完全后,用荷兰 FEI 公司生产的 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜观察样品形貌。

2 结果与讨论

2.1 银纳米线的形貌及组成

通过对 AgNO_3 与 PVP(K30)的摩尔比、NaCl 的

添加量、反应温度及反应时间进行探索,结果发现:当 EG 体积为 0.05 L, AgNO_3 质量 0.85 g, PVP 质量为 1.11 g, NaCl 的添加量为 0.03 g 时,在 160 °C 的高压反应釜中反应 7 h,经去离子水洗涤 3~4 次静置,制备出的银纳米线具有较好的长径比。图 1 为银纳米线的 SEM 照片。从图 1 可以看出,制备的银纳米线的直径在 100 nm 左右,长度在 30~50 μm ,且银纳米线中颗粒含量较少。

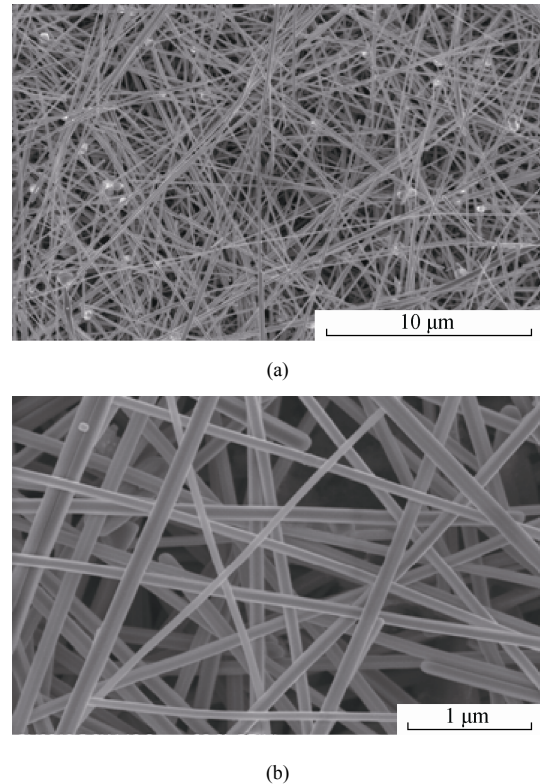


图 1 银纳米线的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of silver nanowires

图 2 为银纳米线的 XRD 谱。在图 2a 中存在 4 个明显的衍射峰,分别位于 38.1°、44.3°、64.4°以及 77.4°,这与 Ag 的 XRD 标准卡片(JCPDS 04-0783)基本相同^[16],说明多晶银纳米线是面心立方晶型,根据 XRD 谱数据计算出晶胞参数 $a=0.408\ 61\ \text{nm}$,这与标准值 $a=0.408\ 62\ \text{nm}$ 非常接近。通过图 2a 数据可以算出(111)面峰值与(200)面峰值的相对衍射峰强度之比为 6.84,大于理论的(111)面与(200)面的相对衍射峰强度 2.50,同时也能看出(111)面的衍射峰强度同样远大于(220)面以及(311)面,说明在反应过程中晶体的(111)面的生长速率大于其他面的生长速率,进行一维生长得到了银纳米线。

从文献[17]可知,在 UV-Vis 吸收光谱中 350 和 390 nm 处的吸收峰分别是由银纳米线的纵向等离子体共振吸收和横向等离子体共振吸收引起

的, 410 nm 以后的吸收峰对应于银球形、立方等颗粒。从图 2b 可以看出, 银纳米线的 UV-Vis 吸收光谱中, 在 350 nm 以及 390 nm 处存在明显的吸收峰, 证明了银纳米线的存在; 在 410 nm 以后吸收峰不明显, 证明银颗粒存在较少, 这与 SEM 观察结果相同。

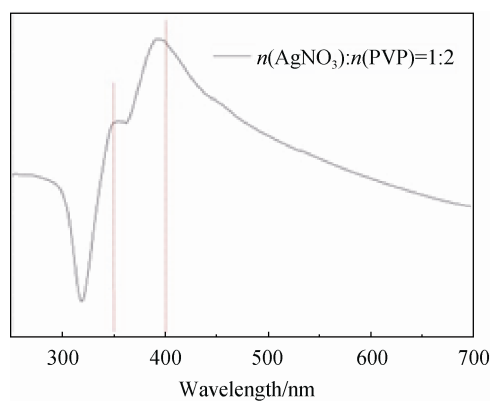
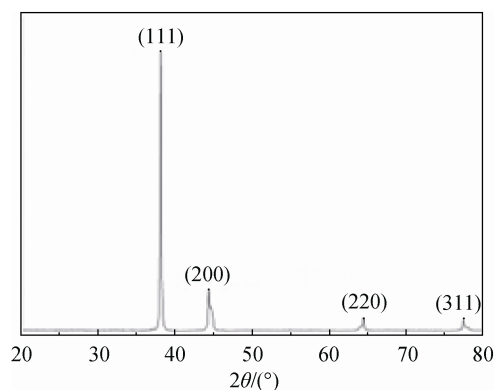


图 2 银纳米线的 XRD 及 UV-Vis 谱

Fig. 2 XRD patterns and UV-Vis curves of silver nanowires

2.2 银纳米线的透明导电膜

由于银纳米线分散液的浓度和旋涂转速对银纳米线的分布情况(如分布密度、均匀性)有较大影响; 退火温度以及退火时间对银纳米线连接情况有较大影响(如退火温度过高、时间过长, 银纳米线会熔融成颗粒出现断线现象); PMMA 溶液浓度及其旋涂转速对于银纳米线的附着性能及导电性能有所影响, 因此需要对银纳米线分散液的浓度、PMMA 溶液浓度、旋涂的转速及时间和退火的温度及时间进行优化探索。经过实验条件探索发现, 当采用上述实验中的方法制备透明导电膜时其性能较好。图 3a 为用 1.0 mg/mL 的银纳米线分散液分别旋涂 1、2、3 和 4 层, 然后旋涂 PMMA 溶液,

并经 300 °C 退火 1 min 得到的透明导电膜样品对应的方块电阻和透光性能数据。在此条件下制备的样品附着性能良好, 且没有出现银纳米线熔融成颗粒和断线现象。图 3 中当旋涂 1 层银纳米线时, 方块电阻较大, 为 70 Ω/□, 在波长 550 nm 处的透光性较好为 97.75%。SEM 照片显示膜中堆积有 2~3 根银纳米线, 膜厚为 200~300 nm; 旋涂 2 层银纳

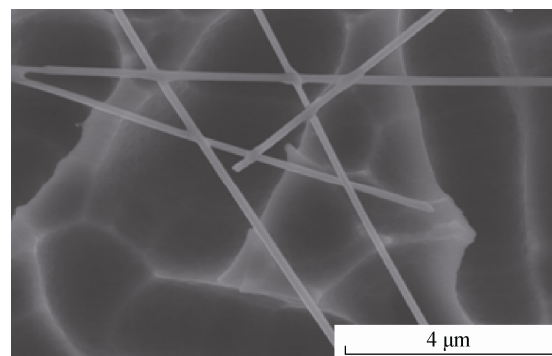
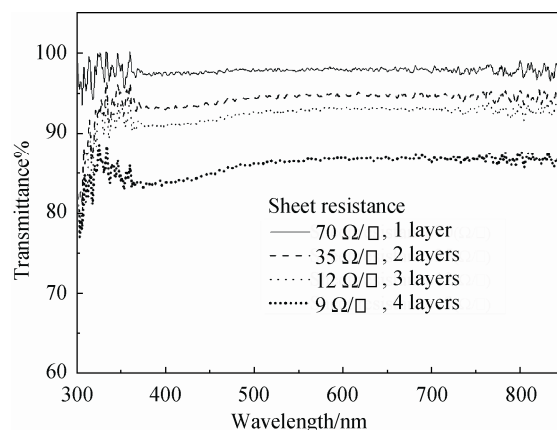


图 3 不同方块电阻对应的透光性能以及方块电阻为 12 Ω/□ 的样品的数码图片和 SEM 照片

Fig. 3 Different properties of sheet resistance corresponding to transparent, picture and SEM image of 12 Ω/□ sheet resistance of sample

米线时, 方块电阻为 $35 \Omega/\square$, 在波长 550 nm 处的透光性为 94.67% , 膜厚为 $300\sim 400 \text{ nm}$; 旋涂 3 层银纳米线时, 方块电阻为 $12 \Omega/\square$, 在波长 550 nm 处的透光性为 92.90% , 膜厚为 $300\sim 400 \text{ nm}$; 旋涂 4 层银纳米线时, 方块电阻为 $9 \Omega/\square$, 在波长 550 nm 处的透光性为 86.41% , 膜厚为 $400\sim 500 \text{ nm}$ 。可以看出, 随着旋涂银纳米线层数的增加, 制备出的膜透光率降低, 方块电阻也在降低。这是因为旋涂银纳米线的层数越多时, 单位面积中的银纳米线的含量在增加, 导电性能变好, 但是单位面积银纳米线的增多也使得透过去的光线较少。

3 结论

水热法制备银纳米线, 当控制 AgNO_3 与 PVP-K30 摩尔比为 1:2, 加入少量的 NaCl, 乙二醇 G 作为还原剂和溶剂制备银纳米线时, 在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高压反应釜中反应 7 h, 经用去离子水洗涤静置, 可得到直径在 100 nm 左右、长度 $30\sim 50 \mu\text{m}$ 的银纳米线。

以 1000 r/min 速率, 在玻璃基片上旋涂 1.0 mg/mL 的银纳米线分散液 10 s, 再以 4000 r/min 速率旋涂 PMMA 溶液 10 s, 制备出的透明导电膜具有良好的附着性能、透光性能及导电性能。当旋涂银纳米线分散液 3 层时得到了具有良好附着性能、透明率为 92.90% 、方块电阻为 $12 \Omega/\square$ 的透明导电膜。

参考文献:

- [1] ELLMER K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes[J]. *Nat Photon*, 2012, 282: 809–817.
- [2] HUANG L, HUANG Y, LIANG J J, et al. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors[J]. *Nano Res*, 2011, 4(7): 675–684.
- [3] ZU M, LI Q W, WANG G J, et al. Carbon nanotube fiber based stretchable conductor[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 789–793.
- [4] RUSSO A, AHN B Y, ADAMS J J, et al. Pen-on-paper flexible electronics[J]. *Adv Mater*, 2011, 23: 3426–3430.
- [5] JIANG Yaqui, XI Jun, WU Zhaoxin, et al. Highly transparent, conductive, flexible resin films embedded with silver nanowires[J]. *Am Chem Soc*, 2015, 31: 4950–4957.
- [6] XU Li, LI Henan, XIA Jiexiang. Graphitic carbon nitride nanosheet supported high loading silver nanoparticle catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Mater Lett*, 2014, 128: 349–353.
- [7] JING Maoxiang, HAN Chong, LI Min, et al. High performance of carbon nanotubes/silver nanowires-PET hybrid flexible transparent conductive films via facile pressing-transfer technique[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9: 588.
- [8] PENG P, HUANG H, HU A, et al. Functionalization of silver nanowire surfaces with copper oxide for surface-enhanced raman spectroscopic bio-sensing[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(31): 15495–15499.
- [9] MAO Yongyun, WANG Chuan, YANG Hongwei. Rapid and uniform synthesis of silver nanowires via rice-shaped silver nucleant[J]. *Mater Lett*, 2015, 142: 102–105.
- [10] WANG Zhenghua, CHEN Xiangying, LIU Jianwei, et al. Glucose reduction route synthesis of uniform silver nanowires in large-scale[J]. *Chem Lett*, 2004, 9: 1160–1161.
- [11] LIN Jianyang, HSUEH Yulen, HUANG Jungjie, et al. Effect of silver nitrate concentration of silver nanowires synthesized using a polyol method and their application as transparent conductive films[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 584: 243–247.
- [12] PARK Jong Deck, LIM Sooman, KIM Haekyong. Patterned silver nanowires using the gravure printing process for flexible applications[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 586: 70–75.
- [13] JIU J, ARAKI T, WANG J, et al. Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 6326–6330.
- [14] ANUJ R M, AKSHAY K, FUMIAKI 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: 564–573.
- [15] YANG Lifei, YU Xuegong, HU Weidan, et al. An 8.68% efficiency chemically-doped-free graphene-silicon solar cell using silver nanowires network buried contacts[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015(7): 4135–4141.
- [16] GOU Linfeng, CHIPARA M, ZALESKI J M. Convenient, Rapid synthesis of Ag Nanowires[J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 1755–1760.
- [17] WEI Yong, CHEN Shilong, LI Fucheng, et al. Hybrids of silver nanowires and silica nanoparticles as morphology controlled conductive filler applied in flexible conductive nanocomposites[J]. *Composites: A*, 2015, 73: 195–203.