

# 透明导电银纳米线薄膜的制备及热稳定性研究

姜雅思,姚日晖,邹文昕,吴振宇,张康平,郭晨潇,刘丁荣,侯明玥,宁洪龙\*,彭俊彪

(华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室,高分子光电材料与器件研究所,广东广州 510641)

**摘要:**银纳米线薄膜制备工艺简单,与柔性衬底兼容,光电性能优异,被视为最有可能替代传统ITO的柔性透明电极材料之一。银纳米线的细线径、高长径比是提升薄膜光电性能的关键。采用多元醇法制备了银纳米线,研究了AgNO<sub>3</sub>添加方式、PVP分子量和成核控制剂对银纳米线形貌的影响。通过优化银纳米线的制备工艺,最终获得了线径为35.5 nm的银纳米线,其薄膜方阻低至147.5 Ω·sq<sup>-1</sup>,在550 nm处透过率高达96.21%。为了提升银纳米线透明薄膜电极的热稳定性,开发了GZO/AgNWs/GZO“三明治”复合新结构。结果表明,该复合结构电极经过250 °C热冲击,不仅仍然保持高透明(550 nm透过率为82.42%),而且方阻的增加值不超过78%。GZO/AgNWs/GZO“三明治”透明电极具有高热稳定性,为银纳米线透明电极的商业化应用提供有益借鉴。

**关键词:**银纳米线;多元醇法;细线径;热稳定性;“三明治”复合新结构

**中图分类号:** TB383.1; TQ131.22

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2022)03-0376-08

**引文格式:**姜雅思,姚日晖,邹文昕,等.透明导电银纳米线薄膜的制备及热稳定性研究[J].材料研究与应用,2022,16(3):376-383.

JIANG Yashi, YAO Ruihui, ZOU Wenxin, et al. Preparation and Thermal Stability Study of Transparent Conductive Silver Nanowire Films[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3): 376-383.

随着电子产品向高性能、低成本、轻薄和可穿戴等方向发展,对柔性透明电极材料提出了新的挑战。氧化铟锡(ITO)是目前应用最广泛的透明电极材料,具备良好的透过率和较低的电阻率,但由于ITO使用了稀有金属铟,导致其成本高且难以承受弯曲和拉伸<sup>[1-3]</sup>。石墨烯、碳纳米管等碳基纳米材料<sup>[4-9]</sup>具有较高的柔韧性、高透明度和优异的力学性能,但因成本较高等问题限制了其应用。具有一维纳米结构和高长径比的银纳米线,在柔性和光电性能等方面表现优异,且制备工艺简单,被视为最有可能替代传统ITO的柔性透明电极材料之一<sup>[10-12]</sup>。银纳米线在许多溶剂中具有良好的分散性,故其薄膜可通过印刷、涂布、凝胶和真空过滤等技术来制备。近年来,

银纳米线透明导电薄膜已在太阳能电池<sup>[13-14]</sup>、发光二极管<sup>[15-16]</sup>、触摸屏<sup>[17]</sup>、可穿戴设备<sup>[18-19]</sup>和柔性传感器<sup>[20]</sup>等领域展示了巨大的潜力。

银纳米线的制备方法众多,包括多元醇法、紫外线照射法<sup>[21]</sup>、和水热法<sup>[22]</sup>等。其中紫外线照射法的产物形貌均匀性有待提高,而水热法对反应条件要求较高且产物纯度较低。目前,多元醇法是最常用的银纳米线制备技术,其具有成本低、工艺简单、反应条件可控等优点<sup>[23-26]</sup>。该方法通常采用多元醇乙二醇(EG)作为溶剂和还原剂,AgNO<sub>3</sub>作为前驱体,添加NaCl、FeCl<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、NaBr等成核控制剂,加入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)并覆盖在初期晶种的(100)晶面,抑制银纳米颗粒的团聚,使被还

**收稿日期:** 2022-05-11

**基金项目:**国家重点研发计划资助项目(2021YFB3600604);国家自然科学基金项目(22090024,62074059);广东省基础与应用基础研究重大项目(2019B030302007);2021年广东省科技创新战略专项资金(“大专项+任务清单”)项目(210908174533730);季华实验室自主立项项目(X190221TF191)

**作者简介:**姜雅思(1999-),女,湖南邵阳人,硕士研究生,主要从事新型信息显示材料与器件的研究,Email:202121023266@mail.scut.edu.cn。

**通信作者:**宁洪龙(1971-),男,湖南株洲人,博士,研究员,主要从事新型信息显示材料与器件系统集成研究,Email:ninghl@scut.edu.cn。

原的银沿着(111)面一维生长<sup>[27]</sup>。因此,多元醇法所制备的银纳米线具有线径细及结晶度高的优点,成为柔性银纳米线透明电极的热点材料。

银纳米线作为一维纳米材料具有高比表面积,因此具有很高的化学活性,在潮湿环境下易与水、氧气和含硫化合物发生反应并生成不导电的氧化银和硫化银,使其导电性能下降<sup>[28]</sup>。同时,由于Plateau-Rayleigh不稳定性,银纳米线在高温下会发生熔断现象,甚至熔化为球形液滴而导致薄膜电阻增加<sup>[29-31]</sup>。为了提升银纳米线电极的热稳定性,可采用防护后制备银纳米线电极和对银纳米线电极进行防护两种方案。Kalanca等<sup>[32]</sup>通过湿化学反应,在银纳米线上覆盖一层约2 nm厚的SnO<sub>x</sub>外壳,制备的电极能在500 °C下短时间内稳定,且可以在200 °C下稳定至少200 h,该方法能有效抑制银纳米线的高温失效,但会导致银纳米线电极的光电性能下降。最常见有效的防护方法是在银纳米线上沉积金属氧化物保护层。Song等<sup>[33]</sup>通过在银纳米线网络上涂覆TiO<sub>2</sub>的溶胶-凝胶涂层,抑制了银原子在表面扩散,实现了更好的热稳定性和化学稳定性。Wang等<sup>[34]</sup>利用原子层沉积法(ALD)在银纳米线薄膜上叠层ZnO/MgO,所制备的薄膜在400 °C时的方阻仅为初始方阻的三倍。掺镓氧化锌(GZO)是一种光电性能优异且稳定性高的金属氧化物薄膜材料,可通过在银纳米线薄膜上沉积GZO来解决热稳定性问题。

本实验采用多元醇法合成银纳米线,探究AgNO<sub>3</sub>添加方式、PVP分子量和成核控制剂对银纳米线形貌的影响。针对银纳米线薄膜的热稳定性问题,引入GZO薄膜材料,构建了具有高热稳定性的GZO/AgNWs/GZO“三明治”透明电极。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

试剂:乙二醇(上海润捷化学试剂有限公司)、无水乙醇(广州化学试剂厂)、硝酸银(AgNO<sub>3</sub>,国药集团化学试剂有限公司)、氯化钠(NaCl,上海润捷化学试剂有限公司)、溴化钠(NaBr,天津市福晨化学试剂厂)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30、PVP-K60和PVP-K90,上海麦克林生物化学有限公司)。

仪器:电热鼓风干燥箱、超声仪、恒温磁力搅拌器、离心机、恒温退火台。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 银纳米线的制备

首先将 $5.52 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaBr和不同浓度的NaCl乙二醇溶液(浓度分别为 $8.93 \times 10^{-4}$ 、 $1.34 \times 10^{-3}$ 、 $1.79 \times 10^{-3}$ 、 $2.68 \times 10^{-3}$ 和 $3.56 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )分别加入浓度为 $4.24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PVP乙二醇溶液,并且搅拌加热至160 °C后再加入 $2.77 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的AgNO<sub>3</sub>乙二醇溶液。然后将混合溶液在160 °C下静置1 h,待其反应完全后,将产物与乙醇混合,以3000 r·min<sup>-1</sup>的转速离心10 min,去除上层清液,再加入乙醇,重复该步骤3次后,配制成 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的银纳米线乙醇悬浊液。

#### 1.2.2 银纳米线透明电极的制备

取制备的银纳米线乙醇悬浊液21 μL,将其滴加在无碱玻璃表面,先以450 r·min<sup>-1</sup>低速旋转10 s,后以3000 r·min<sup>-1</sup>高速旋转30 s,旋涂2次后将完成旋涂的玻璃片置于恒温平台上,在110 °C下退火30 min。

### 1.3 结果表征

使用广州四探针科技RTS-9型双电测四探针测试仪,进行方阻测试。采用岛津UV-2600紫外-可见分光光度计,表征样品的透过率及透射光谱。通过日立Regulus8100型冷场扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、Olympus OLS5000型激光共聚焦显微镜(Confocal Laser Scanning Microscope, CLSM)及光学显微镜(Optical Microscope, OM),表征样品形貌结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多元醇法制备细线径银纳米线的研究

#### 2.1.1 AgNO<sub>3</sub>添加方式对银纳米线制备的影响

在反应液中加入金属盐前驱体AgNO<sub>3</sub>后,溶液的颜色快速从无色变为黄褐色,随后逐渐转变为灰绿色。这是Ag<sup>+</sup>经历了一个快速成核、缓慢生长的过程。图1为加入AgNO<sub>3</sub>后制备的银纳米线光学显微镜图像。从图1可见,加入AgNO<sub>3</sub>后无搅拌,能够为银纳米线生长提供稳定的环境,制备的银纳米线产量明显提升。搅拌会扰乱银纳米线(111)晶面上Ag的生长环境,使Ag较难附着于生长面上,抑制了银纳米线的生长。

将AgNO<sub>3</sub>加入到反应液中,Ag<sup>+</sup>会与Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>

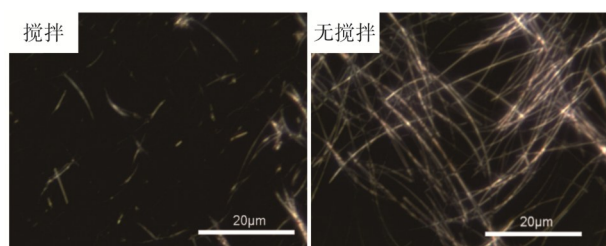


图1 银纳米线的光学显微镜图像

Figure 1 OM images of AgNWs

结合分别形成AgCl和AgBr,银纳米线吸收卤化银缓慢释放出的 $\text{Ag}^+$ 逐渐生长,长度增加。将 $\text{AgNO}_3$ 分步加入反应液中,通过控制 $\text{AgNO}_3$ 添加速率来控制银纳米线成核与生长阶段的 $\text{Ag}^+$ 量,从而获得高长径比的银纳米线。图2为一步法(一次性加入全部 $\text{AgNO}_3$ )和多步法(以注射器在10 min内缓慢加入 $\text{AgNO}_3$ )滴加的产物光学显微镜图像。从图2可见:一步法的产物杂质较多,这是因为一次性加入 $\text{AgNO}_3$ 后,卤化银大量生成,导致银纳米线后续生长所需银源不足,生成大量的颗粒状和短棒状杂质;多步法与一步法相比发现,多步法制备的银纳米线产量增加,杂质数量减少。

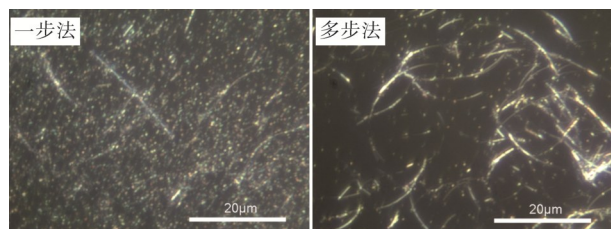


图2 不同 $\text{AgNO}_3$ 滴加方式制备的银纳米线的光学显微镜图像

Figure 2 OM images of AgNWs prepared by different  $\text{AgNO}_3$  addition methods

图3为不同 $\text{AgNO}_3$ 滴加时间所制备的银纳米线的SEM图像。 $\text{AgNO}_3$ 的加入量为 $2.77 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 采用恒流滴加装置,滴加时间分别设定为10

和15 min。从图3可见:当 $\text{AgNO}_3$ 滴加时间为10 min时,生成的银纳米线长度约50—80  $\mu\text{m}$ ,平均线径为54.4 nm;当 $\text{AgNO}_3$ 滴加时间为15 min时,生成的银纳米线长度约小于20  $\mu\text{m}$ ,平均线径为33.2 nm,银纳米线为短棒状且杂质多,产量降低。这是因为 $\text{AgNO}_3$ 滴加时间长,使滴加速率减缓,卤化银成核速率也减缓,晶核从大量小颗粒转化为大体积颗粒。

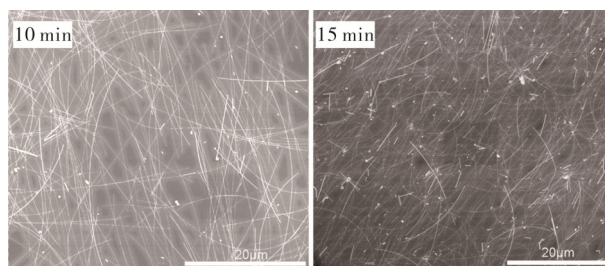


图3 不同 $\text{AgNO}_3$ 滴加时间制备的银纳米线的SEM图像

Figure 3 SEM images of AgNWs prepared with different  $\text{AgNO}_3$  adding time

### 2.1.2 PVP分子量对银纳米线制备的影响

PVP作为多元醇法制备银纳米线的表面活性剂,在银纳米线的合成中起着重要的作用。一方面,PVP的长分子链紧密包裹在Ag的表面,防止Ag颗粒的进一步团聚;另一方面,PVP可以特异性地吸附在银纳米线的特定晶面上,降低表面活化能,减缓其生长速度,抑制生长,最终形成具有一维结构的银纳米线<sup>[35-38]</sup>。实验中保持其他实验条件不变,分别使用平均分子量为5.8万的PVP-K30、平均分子量为36万的PVP-K60和平均分子量为130万的PVP-K90。图4为不同分子量PVP制备的银纳米线的SEM图像。从图4可见:当活性剂为PVP-K30时,所制备出的银纳米线量少且较短,当活性剂为PVP-K60和PVP-K90时,均制备出大量的银纳米线,其中PVP-K60制备的银纳米线长度和线径更均匀,杂质显著减少。

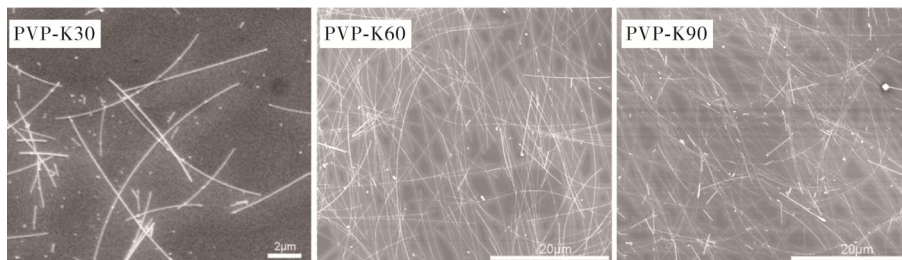


图4 不同分子量PVP制备的银纳米线的SEM图像

Figure 4 SEM images of AgNWs prepared by PVP with different molecular weights



### 2.1.3 成核控制剂对银纳米线制备的影响

在多元醇法合成银纳米线的过程中,成核控制剂对银纳米线的长度、线径和产率有着显著影响。常用的成核控制剂包括 NaCl 和 NaBr 等,他们为银纳米线的合成提供  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$ 。 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  能够与  $\text{Ag}^+$  结合分别形成  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgBr}$ ,控制反应中  $\text{Ag}^+$  的浓度,减缓反应速率,通过静电作用抑制晶种的长大,使 Ag 纳米颗粒生长为银纳米线。而  $\text{Br}^-$  能在单晶种上诱导各向异性生长,减小银纳米线线径,提高成核数从而增加银纳米线数量<sup>[39]</sup>。

实验控制 NaBr 的浓度为  $5.52 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , NaCl 的浓度分别为  $8.93 \times 10^{-4}$ 、 $1.34 \times 10^{-3}$ 、 $1.79 \times 10^{-3}$ 、 $2.68 \times 10^{-3}$  与  $3.56 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,探

究 NaCl 浓度对银纳米线形貌结构的影响。图 5 为不同浓度 NaCl 所制备的银纳米线的 SEM 图像和银纳米线线径与 NaCl 浓度的关系。从图 5 可见,随着 NaCl 浓度的增加,银纳米线产量增加,银纳米线的线径随着 NaCl 浓度的增加先减小后增大。当 NaCl 浓度为  $1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,银纳米线的平均线径最小,其线径为 35.5 nm、长度约 40—70  $\mu\text{m}$ 。在 NaCl 浓度较低条件下,Br 作为控制银纳米线生长的主要因素,产生大量小尺寸晶核,适量的  $\text{Cl}^-$  则可以进一步诱导这些晶核形成银纳米线,并且抑制横向生长;当  $\text{Cl}^-$  浓度过高时, $\text{Cl}^-$  成为控制反应的主导因素,并且倾向于生成宽线径的银纳米线。

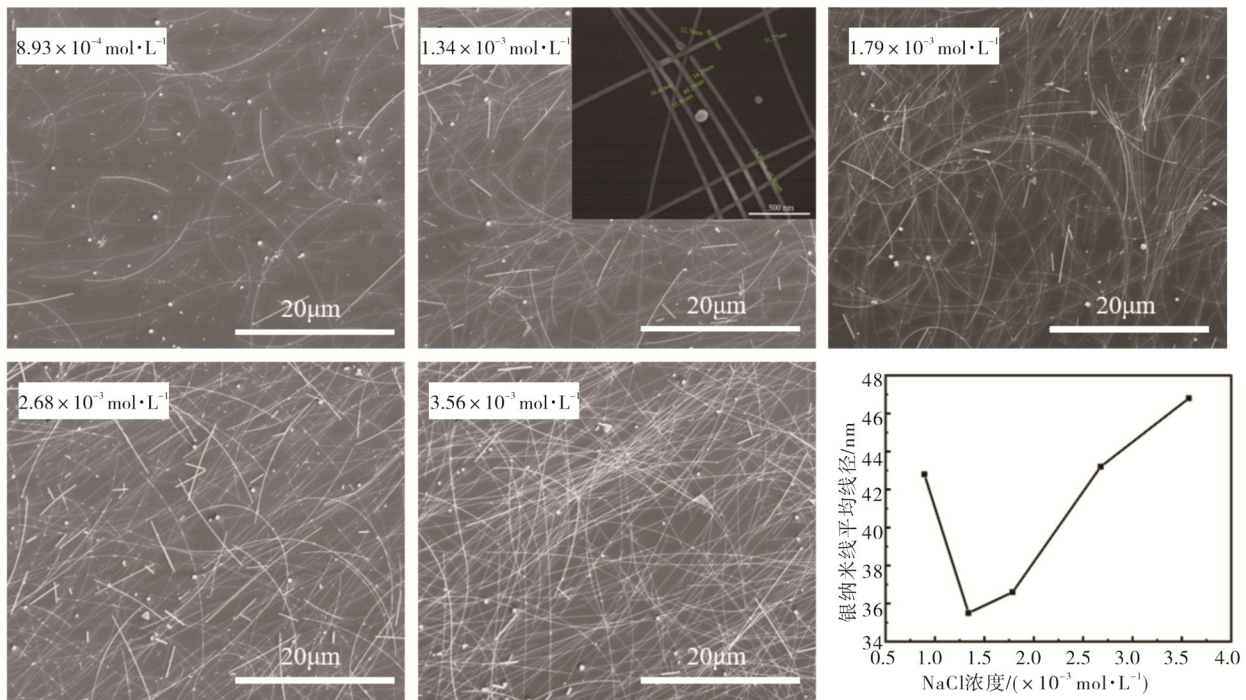


图 5 不同浓度 NaCl 所制备银纳米线的 SEM 图像及银纳米线平均线径与 NaCl 浓度的关系

Figure 5 SEM images of AgNWs prepared with different concentrations of NaCl and relationship between average wire diameters of AgNWs and NaCl concentration

## 2.2 银纳米线透明电极热稳定性研究

将银纳米线旋涂制备成银纳米线透明电极,使用双电测四探针测试仪测试制备的银纳米线透明电极的方阻为  $284.4 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ,使用紫外-可见分光光度计表征其在 550 nm 处的透过率为 96.21%,电极的品质因数为 4.61,表明该透明电极光电性能十分优良。图 6 为热失效银纳米线的 SEM 图像。从图 6 可见,线径小于 50 nm 的银纳米线,易因 Plateau-Rayleigh 不稳定性导致球化而熔断,而更大线径的银纳米线虽然较难发生高温球化,但也会由于热应

力导致断裂。

为了实现银纳米线薄膜的应用,必须提升其热稳定性。本研究开发了一种银纳米线薄膜和金属氧化物的三明治复合新结构,以提升银纳米线薄膜的热稳定性。尝试使用脉冲激光沉积 (PLD) 法沉积 GZO,其中  $w(\text{Ga}_2\text{O}_3) : w(\text{ZnO}) = 2 : 98$ 。GZO 作为银纳米线薄膜的保护层限制银纳米线在高温下的形变,加强节点处的接触,并通过增加导热通道,抑制高温对银纳米线的破坏。图 7 为 GZO/AgNWs/GZO 三明治结构的透明电极。

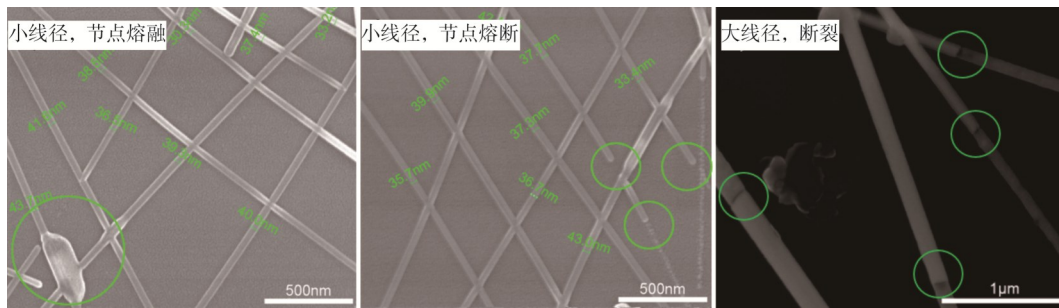


图6 热失效银纳米线的SEM图像

Figure 6 SEM images of thermally invalidated AgNWs

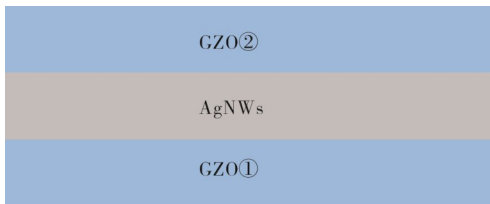


图7 GZO/AgNWs/GZO“三明治”结构示意图

Figure 7 Schematic diagram of GZO/AgNWs/GZO "sandwich" structure

图8为有无氧压制备的GZO薄膜和银纳米线薄膜及GZO/AgNWs/GZO的CLSM三维轮廓分

析。沉积GZO①层主要参数为激光能量300 mJ、脉冲频率5 Hz、氧压0.5 Pa、脉冲数3000,沉积GZO②层主要参数为激光能量300 mJ、脉冲频率5 Hz、脉冲数2000。为了增加导电性,沉积GZO①层时在有氧气氛中进行;为防止后沉积时银纳米线被氧化,沉积GZO②层时在没有氧气氛中进行。从图8可见:在氧气氛中沉积的GZO透过率较高,但导电性较差;无氧压制备的GZO导电性能好,但透过率较低。GZO有效覆盖于银纳米线上,填充了银纳米线和衬底界面之间的空隙,使薄膜表面更加平滑,薄膜粗糙度显著降低。

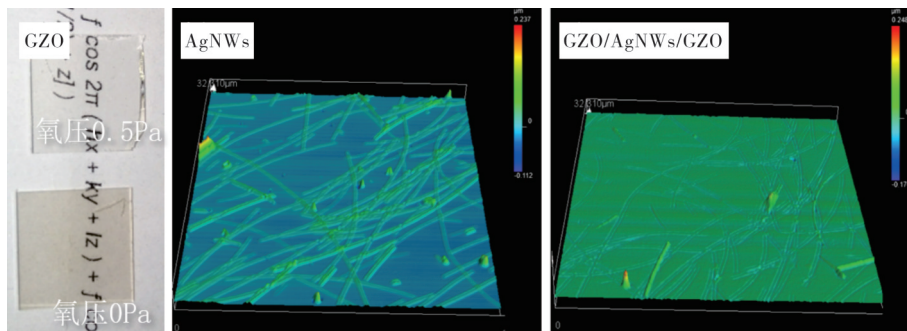


图8 PLD法制备GZO、银纳米线和GZO/AgNWs/GZO薄膜

Figure 8 Preparation of GZO, AgNWs and GZO/AgNWs/GZO film by PLD

表1为不同结构的透明电极的光电性能对比结果。由表1可知,相比于银纳米线透明电极,GZO/GZO透明电极的方阻约为其三倍且透过率为76.32%,而GZO/AgNWs/GZO复合透明电极的方阻约为其两倍且透过率为82.42%。这是由于上层GZO在沉积过程中填充在银纳米线的节点处,降低了接触电阻,另外窗口区域的GZO提供了通过银纳米线侧面电子传输的通道,减小节点处的热聚集。

表1 不同结构透明电极的光电性能

Table 1 Photoelectric properties of transparent electrodes with different structures

透明电极	方阻 /( $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ )	透过率/%	品质因数
GZO/AgNWs/GZO	284.4	82.42	0.51
Pure AgNWs	147.5	96.21	4.61
GZO/GZO	492.4	76.32	0.14

图 9 为银纳米线和 GZO/AgNWs/GZO 透明电极的方阻与退火温度的关系。从图 9 可见:当退火温度为 150 °C 时,对两种透明电极的方阻影响不大;当退火温度达到 200 °C 时,银纳米线透明电极的方阻已经增加了 5 倍,复合透明电极方阻略有下降;退火温度为 250 °C 时,银纳米线透明电极完全断路,复合透明电极方阻仅增加了 78%。

图 10 为银纳米线和 GZO/AgNWs/GZO 透明电极的热稳定性。从图 10 可见:银纳米线透明电极经 200 °C 退火后,部分节点处已发生了球形熔断,而经 250 °C 退火后,由于 Plateau-Rayleigh 不稳定性,部分银纳米线熔化为球形液滴,并且整体导电网络失效;而 GZO/AgNWs/GZO 复合透明电极经 250 °C 退火处理后,仍基本保留着导电通道,未发生明显变化。

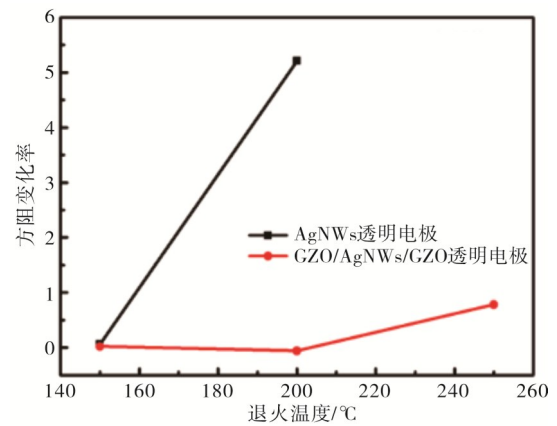


图 9 银纳米线和 GZO/AgNWs/GZO 透明电极的方阻与退火温度的曲线

Figure 9 Curves of sheet resistance versus annealing temperature for AgNWs transparent electrodes and GZO/AgNWs/GZO transparent electrodes

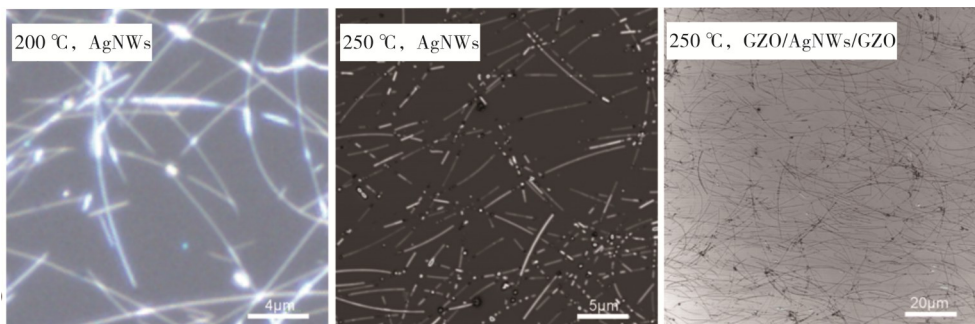


图 10 银纳米线及 GZO/AgNWs/GZO 复合透明电极的热稳定性

Figure 10 Thermal stability of AgNWs transparent electrodes and GZO/AgNWs/GZO composite transparent electrodes

### 3 结论

采用多元醇法制备银纳米线,探究了  $\text{AgNO}_3$  添加方式、PVP 分子量和成核控制剂对银纳米线形貌的影响。采用 GZO/AgNWs/GZO 三明治复合新结构,解决了银纳米线透明电极的热稳定性问题。

(1)通过多元醇法制备银纳米线,通过多步法加入  $\text{AgNO}_3$  并结合  $\text{AgNO}_3$  的添加速率,控制银纳米线成核及生长阶段的  $\text{Ag}^+$  量,制备出长度为 50—80  $\mu\text{m}$ 、平均线径为 54.4 nm 的银纳米线。

(2)活性剂 PVP 的链长对银纳米线的长度和线径也有影响,采用 PVP-K60 制备的银纳米线长度和线径更均匀。

(3)成核控制剂对银纳米线的长度、线径和产率有着显著影响,控制 NaBr 的浓度不变时,银纳米线线径随着 NaCl 浓度的增加先减小后增大,在

$1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时可得到最小的平均线径 35.5 nm、长度为 40—70  $\mu\text{m}$  的银纳米线。

(4)制备了 GZO/AgNWs/GZO 三明治复合新结构的透明电极,该电极经 250 °C 退火后,在 550 nm 处的透过率为 82.42%,且方阻的增加值不超过 78%,银纳米线复合透明电极的热稳定性得到显著提升。

#### 参考文献:

- [1] SUZUKI R, NISHI Y, MATSUBARA M, et al. A nanoparticle-mist deposition method: fabrication of high-performance ITO flexible thin films under atmospheric conditions [J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 10584.
- [2] SUBACIUS A, BALOUKAS B, BOUSSER E, et al. Nanostructural characterisation and optical properties of sputter-deposited thick indium tin oxide (ITO) coatings [J]. *Coatings*, 2020, 10(11): 1127.
- [3] QIAO F, LU L, HAN P, et al. A Combined experimental



- and theoretical study of screen-printing high transparent conductive mesoscopic ITO films [J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 5024.
- [4] HEMASIRI B, KIM J K, LEE J M. Synthesis and characterization of graphene/ITO nanoparticle hybrid transparent conducting electrode [J]. *Nanomicro Lett*, 2018, 10(1): 18.
- [5] LI Y, LI Z, LI Q, et al. Direct synthesis of graphene dendrites on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by chemical vapor deposition [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2020, 15(1): 16.
- [6] MADURANI K A, SUPRAPTO S, MACHRITA N I, et al. Progress in graphene synthesis and its application: History, challenge and the future outlook for research and industry [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, 9(9): 3013.
- [7] LI Z, WU L, TONG K, et al. Study on the preparation of carbon nanotubes by iron modified phenolic resin pyrolysis [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 423(1): 12088.
- [8] JANG S-H, PARK Y-L. Carbon nanotube-reinforced smart composites for sensing freezing temperature and deicing by self-heating [J]. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2018(8): 18776473.
- [9] EARP B, DUNN D, PHILLIPS J, et al. Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube sheets through copper addition using reduction expansion synthesis [J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 131: 110969.
- [10] GHOSH D S, CHEN T L, MKHITARYAN V, et al. Ultrathin transparent conductive polyimide foil embedding silver nanowires [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(23): 20943-20948.
- [11] 陈俊龙, 李志航, 梁宏富, 等. 银纳米结构可控合成与应用研究进展 [J]. *东莞理工学院学报*, 2020, 27(5): 70-77.
- [12] NING H, CHEN J, LI Z, et al. High-stability silver nanowire-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite flexible transparent electrodes prepared by electrodeposition [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2021, 11(11): 3047.
- [13] JIANG X, ZHANG P, ZHANG J, et al. High performance of PEDOT: PSS/n-Si solar cells based on textured surface with agnws electrodes [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13(1): 53.
- [14] MATHIEU-PENNOBER T, FOLDYNA M, ZHANG S T, et al. Improvement of carrier collection in Si/a-Si:H nanowire solar cells by using hybrid ITO/silver nanowires contacts [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(43): 435408.
- [15] WANG H, LI K, TAO Y, et al. Smooth ZnO: Al-AgNWs composite electrode for flexible organic light-emitting device [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12(1): 77.
- [16] ZHANG J, LI Y, WANG B, et al. High brightness organic light-emitting diodes with capillary-welded hybrid diameter silver nanowire/graphene layers as electrodes [J]. *Micromachines (Basel)*, 2019, 10(8): 517.
- [17] CHO S, KANG S, PANDYA A, et al. Large-area cross-aligned silver nanowire electrodes for flexible, transparent, and force-sensitive mechanochromic touch screens [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4346-4357.
- [18] ERSHAD F, SIM K, THUKRAL A, et al. Invited article: Emerging soft bioelectronics for cardiac health diagnosis and treatment [J]. *APL Mater*, 2019, 7(3): 31301.
- [19] YAO S, ZHU Y. Wearable multifunctional sensors using printed stretchable conductors made of silver nanowires [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2345-2352.
- [20] LI H, DING G, YANG Z. A high sensitive flexible pressure sensor designed by silver nanowires embedded in polyimide (AgNW-PI) [J]. *Micromachines (Basel)*, 2019, 10(3): 206.
- [21] LIU L, HE C, LI J, et al. Green synthesis of silver nanowires via ultraviolet irradiation catalyzed by phosphomolybdic acid and their antibacterial properties [J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(7): 2179-2185.
- [22] AZANI M R, HASSANPOUR A. Synthesis of silver nanowires with controllable diameter and simple tool to evaluate their diameter, concentration and yield [J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(9): 2716-2720.
- [23] ZHAO S, WANG Q, QU Z. Controlled synthesis of uniform silver nanowires via a simple polyol process [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 301(1): 012014.
- [24] NIU Z, CUI F, KUTTNER E, et al. Synthesis of silver nanowires with reduced diameters using benzoin-derived radicals to make transparent conductors with high transparency and low haze [J]. *Nano Lett*, 2018, 18(8): 5329-5334.
- [25] YANG X, DU D X, WANG Y H. Length-dependent electro-optical properties of silver nanowires-based transparent conducting films [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(7): 6838-6845.
- [26] CAO L, HUANG Q, CUI J, et al. Rapid and facile synthesis of high-performance silver nanowires by a halide-mediated, modified polyol method for transparent conductive films [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2020, 10(6): 1139.
- [27] HWANG J, SHIM Y, YOON S-M, et al. Influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) capping layer on silver nanowire networks: Theoretical and experimental studies [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37): 30972-30977.
- [28] CHU X, WANG K, TAO J, et al. Tackling the stability issues of silver nanowire transparent conductive films

- through FeCl<sub>3</sub> dilute solution treatment [J]. *Nanomaterials* (Basel), 2019, 9(4): 533.
- [29] KIM C L, LEE J Y, SHIN D G, et al. Mechanism of heat-induced fusion of silver nanowires [J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 9271.
- [30] TOIMIL MOLARES M E, BALOGH A G, CORNELIUS T W, et al. Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(22): 5337-5339.
- [31] CHEN J Z, AHN H, YEN S C, et al. Thermally induced percolational transition and thermal stability of silver nanowire networks studied by THz spectroscopy [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(23): 20994-20999.
- [32] KALANCHA V, THESE A, VOGL L, et al. Overcoming temperature - induced degradation of silver nanowire electrodes by an Ag@SnO<sub>x</sub> core-shell approach [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2022. <https://www.researchgate.net>. DOI: 10.1002/aelm.202100787.
- [33] SONG T B, RIM Y S, LIU F, et al. Highly robust silver nanowire network for transparent electrode [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 44 (7): 24601-24607.
- [34] WANG L, HUANG D, LI M, et al. Highly transparent and thermal-stable silver nanowire conductive film covered with ZnMgO by atomic-layer-deposition [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 111: 328-334.
- [35] SHI Y, HE L, DENG Q, et al. Synthesis and applications of silver nanowires for transparent conductive films [J]. *Micromachines* (Basel), 2019, 10(5): 330.
- [36] SONNTAG L, EICHLER F, WEISS N, et al. Influence of the average molar mass of poly(N-vinylpyrrolidone) on the dimensions and conductivity of silver nanowires [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(18): 9036-9043.
- [37] NING H, LI Z, CHEN J, et al. Synthesis of silver nanorings through a glycerol-base polyol method [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2022. DOI: 10.1080/15421406.2021.1971849.
- [38] LI Z, GUO D, XIAO P, et al. Silver nanorings fabricated by glycerol-based cosolvent polyol method [J]. *Micromachines* (Basel), 2020, 11(3): 236.
- [39] DA SILVA R R, YANG M, CHOI S I, et al. Facile synthesis of sub-20 nm silver nanowires through a bromide-mediated polyol method [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7892-7900.

## Preparation and Thermal Stability Study of Transparent Conductive Silver Nanowire Films

JIANG Yashi, YAO Ruihui, ZOU Wenxin, WU Zhenyu, ZHANG Kangping, GUO Chenxiao, LIU Dingrong, HOU Mingyue, NING Honglong\*, PENG Junbiao  
(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** Silver nanowire films are simple to prepare, compatible with flexible substrates and have excellent optoelectronic properties. They are regarded as one of the most likely flexible transparent electrode materials to replace conventional ITO. Small wire diameter and high aspect ratio are the keys to enhancing its optoelectronic performance. The silver nanowires were prepared by the polyol method, and the effects of AgNO<sub>3</sub> addition method, molecular weight of PVP, and nucleation control agent on the morphology of silver nanowires were investigated. By optimizing the preparation process of silver nanowires, silver nanowires with a wire diameter of 35.5 nm were finally obtained, the sheet resistance was as low as 147.5 Ω·sq<sup>-1</sup>, and the transmittance at 550 nm was as high as 96.21%. To improve the thermal stability of silver nanowire transparent thin film electrodes, a new GZO/AgNWs/GZO "sandwich" composite structure was developed. The results showed that the composite structure not only maintained high transparency (transmittance at 550 nm was 82.42%) after thermal shock at 250 °C, but also the increase of sheet resistance did not exceed 78%. The GZO/AgNWs/GZO "sandwich" transparent electrode has high thermal stability, which provides a useful reference for the commercial application of silver nanowire transparent electrodes.

**Keywords:** silver nanowires; polyol method; small wire diameter; thermal stability; "sandwich" composite structure

(学术编辑:褚欣)