

室温溶液制备半嵌入银纳米线复合透明电极

杨聪颖, 戴冯宇, 张洪吉*, 施冬健, 东为富

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214000)

摘要: 采用室温下聚合物溶液一步降阻工艺, 在裸银纳米线电极〔以聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 为衬底〕表面涂覆羟乙基纤维素 (HEC) 溶液, 制备了纤维素银纳米线复合透明电极 (HEC-AgNWs-PET)。通过 SEM、AFM、UV-Vis 及薄层电阻对电极表面形貌和性能进行了表征与测试。结果表明, 裸银纳米线电极表面涂覆质量分数为 0.50% (以溶剂质量计) 的 HEC 溶液后, 其初始薄层电阻从 27.0 Ω/sq 降低至 14.0 Ω/sq , 透光率为 87.7%。HEC 溶液形成的纳米膜对电极的透光率基本没有影响, 但降低了电极表面粗糙度。复合电极在 12 d 的加速降解测试中表现出优异的电化学稳定性, 并且在 2500 次内弯曲、外弯曲测试中, 其电阻分别变为初始时的 1.36 和 1.46 倍, 远小于裸银纳米线电极的电阻变化量。

关键词: 银纳米线; 羟乙基纤维素; 结电阻; 柔性电极; 功能材料

中图分类号: O614.122 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 08-1596-08

Preparation of semi embedded silver nanowire composite transparent electrode in room temperature solution

YANG Congying, DAI Fengyu, ZHANG Hongji*, SHI Dongjian, DONG Weifu
(School of Chemistry and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214000, Jiangsu, China)

Abstract: A one-step resistance reduction process of polymer solution at room temperature was developed, by which hydroxyethyl cellulose (HEC) solution was coated on the surface of bare silver nanowire electrode to prepare cellulose-silver nanowire composite transparent electrode. The surface morphology and properties of electrodes obtained were characterized and analyzed by SEM, AFM, UV-Vis and sheet resistance test. The results showed that the initial sheet resistance of the electrode was reduced from 27.0 Ω/sq to 14.0 Ω/sq , and the transmittance was 87.7% when the bare silver nanowire electrode was coated with HEC solution at mass fraction of 0.50% (based on the mass of the solvent). The nanofilm formed by HEC solution reduced the surface roughness of the electrode while showed little effect on the transmittance of the electrode. Moreover, the composite electrode exhibited excellent chemical stability in the 12 d accelerated degradation test, and its resistance changed by 1.36 and 1.46 times of the initial value, respectively, in 2500 internal and external bending tests, which was much smaller than those of the bare silver nanowire electrode.

Key words: silver nanowires; hydroxyethyl cellulose; junction resistance; flexible electrode; functional materials

透明电极常用作电磁屏蔽膜^[1]、发光二极管^[2]、加热器^[3]等电子产品的关键组件。传统的透明电极多由氧化铟锡 (ITO) 制备而成, 但由于其固有的脆性难以满足下一代柔性电子产品的需求, 研究人员致力于开发 ITO 的替代材料^[4-5]。众多研究表明, 基于银纳米线 (AgNWs) 制备的电极不仅在导电方面能够与 ITO 电极相媲美, 而且其在透光率和柔韧性方面同样表现优异^[6]。因此, 银纳米线成为制备柔

性透明电极的关键材料。但银纳米线松散堆叠易导致线结处存在较高的结电阻影响其实际应用。

针对上述问题, 研究人员开发了多种对银纳米线的处理方法, 如: 机械压制^[7]、热退火^[8]、激光烧蚀^[9]、电焊接^[10]、化学焊接^[11]等, 这些工艺虽然取得了不错的降阻效果, 但仍存在缺陷。机械压制所施加的破坏性机械压力会损伤基材; 热退火不适用于热敏基板; 激光烧蚀所需的设备昂贵; 电焊接需

收稿日期: 2022-02-23; 定用日期: 2022-05-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220156

基金项目: 国家自然科学基金 (BK20150135)

作者简介: 杨聪颖 (1996—), 男, 硕士生。联系人: 张洪吉 (1982—), 男, 副教授, E-mail: hongjizhang@jiangnan.edu.cn。

要严格控制电压与时间以避免银纳米线退化; 化学焊接中使用的化学试剂会造成许多污染物残留在基材中。因此, 开发一种简单、成本低、环保、无需特定设备的降阻工艺具有重要意义。毛细现象^[12-13]引起一些研究人员的注意, 两个颗粒之间因毛细作用所受到的力相当于 10 MPa~1 GPa^[14]。LIU 等^[15]首先证明了毛细力可以焊接银纳米线, 在导电网络上施加雾气甚至呼吸产生的水分即可降低纳米线间的结电阻。ZHANG 等^[16]在此基础上对毛细力焊接机制进行更深入的探索, 他们指出基材表面的润湿程度对毛细力焊接效果的影响很大, 银纳米线与亲水基材表面形成的毛细力大小远大于纳米线结间的毛细力大小, 在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等疏水基材表面的纳米线由于只受线结间的毛细力影响因而表现出较差的降阻效果, 线结处银纳米线的形态甚至没有发生变化。

本文受毛细力焊接银纳米线的启发, 用低质量分数的羟乙基纤维素 (HEC) 溶液替代水, 一方面通过类毛细力作用降低结电阻; 另一方面, 利用 HEC 优异的成膜性在银纳米线网络表面形成纳米膜以改善其稳定性。通过旋涂的方式在 PET 基底表面构建银纳米线导电网络, 然后涂布 HEC 溶液, 制备了 HEC-AgNWs-PET 复合电极。探究了不同质量分数的 HEC 溶液对电极表面薄层电阻的影响, 并对电极表面涂覆 HEC 溶液前后的粗糙度以及透光率进行了表征与测试, 同时研究了电极的电化学稳定性以及机械柔韧性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AgNO₃、乙二醇 (EG)、无水乙醇、丙酮 (AR)、FeCl₃ (CP), 国药集团化学试剂有限公司; NaCl, AR, 上海泰坦科技股份有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $M_w=1300000$), CP, 上海麦克林生化科技有限公司; HEC ($M_w=700000$), 山东优索化工科技有限公司; PET, 上海飞霞橡塑五金贸易公司。

S-4800 型场发射扫描电子显微镜, 日本日立株式会社; MuLtime 8 型原子力显微镜, 德国布鲁克科技有限公司; TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; HPS 2523 型镀膜方块电阻测试仪, 常州海尔帕电子科技有限公司; KW-4A 型旋涂仪, 中国科学院微电子研究所; LHS-80HC-1 型恒温恒湿箱, 上海一恒科学仪器有限公司; PR-BDM 型循环弯曲测试仪, 普瑞材料技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 银纳米线的合成

按照文献^[17]方法合成银纳米线, 具体步骤为:

将 PVP 0.1 g (0.90 mmol, 以重复单元计) 加入 EG (19 mL) 中在 130 °C 下加热溶解, 冷却至室温后加入 AgNO₃ 0.1 g (0.58 mmol), 搅拌至溶液澄清透明, 同时称取 0.31 g FeCl₃ 的 EG 溶液 (1 mmol/L) 和 0.92 g NaCl 的 EG 溶液 (1 mmol/L) 加入到反应瓶中, 搅拌 30 min 后升温至 130 °C 反应 5 h, 冷却至室温。反应物经丙酮、去离子水和无水乙醇洗涤后得到银纳米线乙醇分散液, 量取 2 mL 于 5 mL 离心管中干燥后称得银纳米线质量 (重复 3 次), 计算出银纳米线乙醇分散液质量浓度, 再加入无水乙醇稀释为 1.2 g/L (固含量)。

1.2.2 银纳米线透明导电薄膜的制备

将厚度为 0.12 mm 的 PET 薄膜 (10 cm × 10 cm) 依次用去离子水、丙酮和无水乙醇清洗干净, 室温下自然干燥。通过旋涂仪控制涂布次数, 在 PET 基材上涂覆银纳米线乙醇分散液制备不同薄层电阻的银纳米线透明导电薄膜, 经裁剪得到 2 cm × 5 cm 的裸银纳米线电极样品。

1.2.3 HEC-AgNWs-PET 复合透明电极的制备

首先, 将 HEC 加热溶解在去离子水中, 再向其中加入无水乙醇, 保持溶剂中无水乙醇与水的质量比为 1 : 1, 配制不同质量分数的 HEC 溶液 (以溶剂质量为基准, 下同)。使用湿膜制备器 (75 μm) 将不同质量分数的 HEC 溶液涂布在银纳米线透明导电薄膜 (10 cm × 10 cm) 表面, 在室温下等待溶液完全干燥, 裁剪后得到 2 cm × 5 cm 的 HEC_x-AgNWs-PET (x 为 HEC 质量分数, 取值为 0.25%、0.50% 和 0.75%) 复合透明电极, 其制备示意图如图 1 所示。

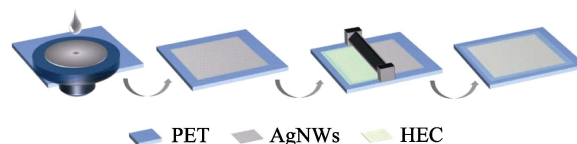


图 1 HEC-AgNWs-PET 复合透明电极的制备过程示意图
Fig. 1 Diagram of preparation process of HEC-AgNWs-PET composite transparent electrode

1.3 结构表征与性能测试

SEM 表征: 加速电压 3 kV。EDS 测试: 加速电压 20 kV。AFM: 扫描范围 20 μm × 20 μm。UV-Vis 测试: 以 PET 薄膜为空白样, 波长范围 300~700 nm。

薄层电阻测试: 使用方块电阻测试仪测试电极样品 4 个角落以及中心共 5 个区域, 取其平均值。

电化学稳定性测试: 将电极置于恒温恒湿箱 (70 °C、70% RH) 中, 每天在同一区域使用方块电阻测试仪测试 1 次薄层电阻。机械柔韧性测试: 将导电薄膜 (10 cm × 10 cm) 裁剪为 5 cm × 10 cm 的测试样品, 并在导电网络的两端涂上导电银浆便于万用表测试电阻, 使用夹具将测试样品固定在弯曲测试仪上, 电极的直线往复运动的频率为 2 Hz, 测试样品弯曲

半径为 10 μm。

2 结果与讨论

2.1 银纳米线表征

用 SEM 对银纳米线的形貌进行表征,结果见图 2a、b。可以看出,产物较为纯净,银纳米线的长度在 100~170 μm,直径在 80~160 nm。同时对银纳米线进行 EDS 测试,结果见图 2c,其中 Ag 元素来自于银纳米线;C、N、O 元素来自于银纳米线表面残留的聚合物 PVP;Si 元素来自于硅片基底。

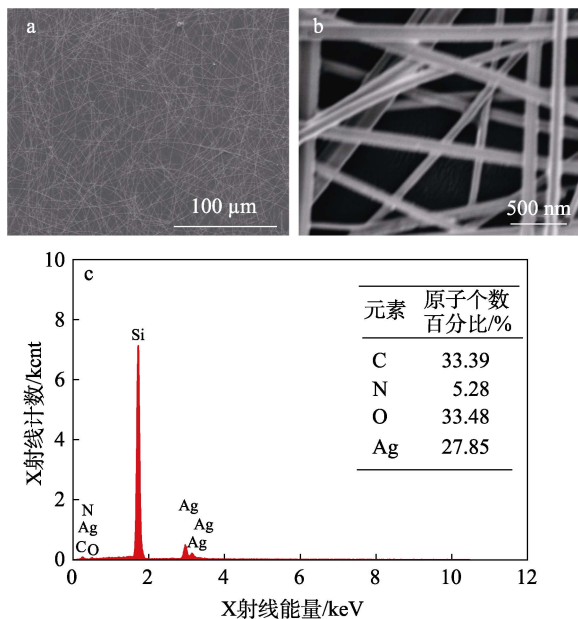


图 2 银纳米线在低倍率 (a) 和高倍率 (b) 下的 SEM 图以及 EDS 谱图 (c)

Fig. 2 SEM images of AgNWs at low magnification (a) and high magnification (b) as well as its EDS spectrum (c)

2.2 HEC 质量分数对电极导电性能的影响

HEC 本身具有电绝缘性,若涂布液中 HEC 量较高,可能导致薄膜完全覆盖银纳米线导电网络,进而降低电极的导电性。因此,需要探究 HEC 质量分数对电极导电性能的影响。采用旋涂法沉积银纳米线,将初始薄层电阻 R_0 为 100.0、45.0、27.0、12.5 Ω/sq 的 AgNWs-PET 电极依次标号为 1#、2#、3#、4#。采用湿膜制备器将不同质量分数的 HEC 溶液涂布在 1#~4# 电极表面,并对涂布后的电极进行薄层电阻测试,结果如表 1 所示。

由表 1 可见,当 HEC 质量分数为 0.25% 时,电极的薄层电阻基本不变;当 HEC 质量分数为 0.50% 时,电极的薄层电阻从 27.0 Ω/sq 降低至 14.0 Ω/sq;而当 HEC 质量分数增大到 0.75% 时,电极的薄层电阻上升,部分区域甚至丧失导电性。

以 AgNWs-PET 电极 (2#, $R_0=45.0$ Ω/sq) 为例,讨论不同质量分数 HEC 溶液对电极导电性能产生影响的原因,电极表面涂覆 HEC 溶液后的 SEM 图如图 3 所示。图 3a 为 AgNWs-PET 电极的表面形貌,银纳米线的表面轮廓光滑、清晰,线结处的银纳米线笔直堆叠;图 3b 为 HEC_{0.25%}-AgNWs-PET 复合电极的表面形貌,银纳米线的轮廓由于附着微量的 HEC 而变得粗糙,但线结处没有发生变化,电极导电性变化不大;图 3c 为 HEC_{0.50%}-AgNWs-PET 复合电极的表面形貌,线结处的银纳米线发生了明显弯曲,此时电极的薄层电阻显著下降;图 3d 为 HEC_{0.75%}-AgNWs-PET 复合电极的表面形貌,由于 HEC 质量分数较高,纤维素膜层较厚,绝大部分银纳米线包埋在膜层内,少数裸露在外,严重影响电极的导电性。

表 1 电极涂覆不同质量分数 HEC 溶液前后的薄层电阻

Table 1 Sheet resistance of electrodes before and after coating with different mass fractions of HEC solutions

w(HEC)/%	1#		2#		3#		4#	
	R_0 /(Ω/sq)	R /(Ω/sq)	R_0 /(Ω/sq)	R /(Ω/sq)	R_0 /(Ω/sq)	R /(Ω/sq)	R_0 /(Ω/sq)	R /(Ω/sq)
0.25	100.0	95.0	45.0	43.0	27.0	24.0	12.5	12.1
0.50	100.0	46.0	45.0	29.0	27.0	14.0	12.5	8.7
0.75	100.0	—	45.0	210.0	27.0	80.0	12.5	42.0

注: R_0 为裸银纳米线电极的薄层电阻; R 为电极涂覆 HEC 溶液后的薄层电阻。“—”代表未测出。

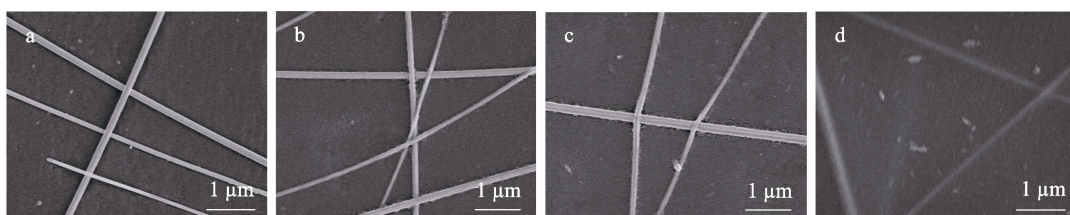


图 3 AgNWs-PET 电极 (a)、HEC_{0.25%}-AgNWs-PET 复合电极 (b)、HEC_{0.50%}-AgNWs-PET 复合电极 (c) 及 HEC_{0.75%}-AgNWs-PET 复合电极 (d) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of AgNWs-PET electrode (a), HEC_{0.25%}-AgNWs-PET composite electrode (b), HEC_{0.50%}-AgNWs-PET composite electrode (c) and HEC_{0.75%}-AgNWs-PET composite electrode (d)

以上结果表明, 将质量分数 0.50% 的 HEC 溶液涂覆在 AgNWs-PET 裸银纳米线电极表面, 室温干燥后, 能够显著降低其薄层电阻。后续测试中的复合电极均涂覆质量分数 0.50% HEC 溶液。

2.3 涂覆 HEC 对电极表面以及导电网络形态的影响

纤维素为不导电聚合物, 涂覆于电极表面时, 显著提高了电极的导电性, 为了探究 HEC 膜对电极表面以及导电网络形态的影响, 对 1#~4# 电极涂覆 HEC 溶液前后的表面进行 AFM 表征, 结果如图 4 所示。

图 4a1~d1 分别为 AgNWs-PET 电极涂覆 HEC 溶液前的 AFM 表面形貌, 1#~4# 电极对应的薄层电阻分别为 100.0、45.0、27.0 和 12.5 Ω/sq , 对应的均方根粗糙度 (R_{q0}) 依次为 40.8、52.2、69.3 和 91.0 nm。图 4a2~d2 分别为 AgNWs-PET 电极涂覆 HEC 溶液后的 AFM 表面形貌, 1#~4# 复合电极对应的薄层电阻分别为 46.0、29.0、14.0 和 8.7 Ω/sq , 与之对应的均方根粗糙度 (R_q) 依次为 35.5、43.7、50.4 和 61.2 nm。从不同薄层电阻的电极对应的 AFM 表面形貌可以看出, 电极薄层电阻变小的过程中, AgNWs 的线密度逐渐增大。为了更直观地看出电极粗糙度的变化, 对以上数据进行整理, 1#~4# 电极涂覆 HEC 溶液前后粗糙度的对比关系如图 4e 所示。

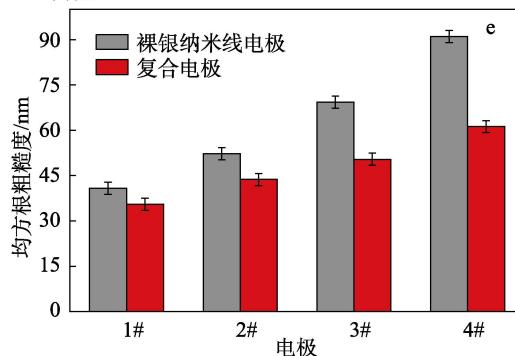
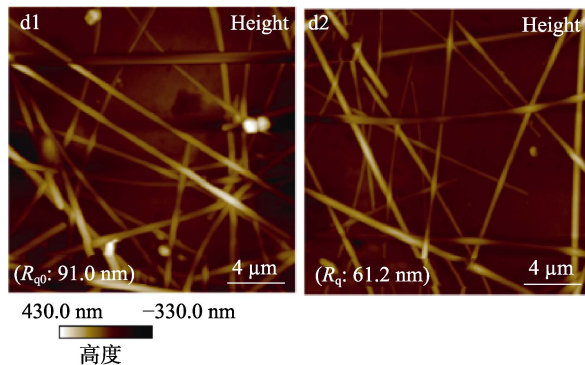
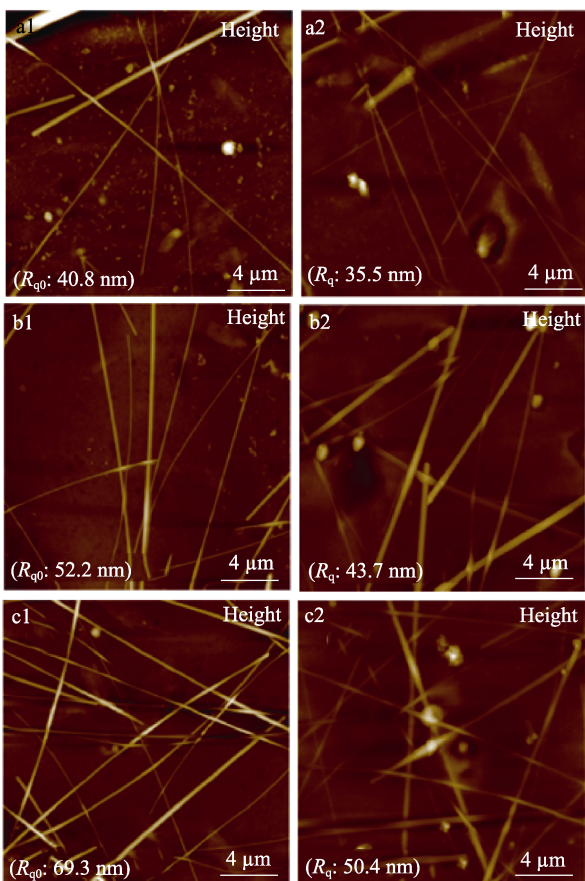


图 4 1#~4# 裸银纳米线电极 (a1~d1) 和对应的复合电极 (a2~d2) 的 AFM 照片及其均方根粗糙度对比图 (e)
 Fig. 4 AFM images of the surfaces of 1#~4# bare silver nanowire electrodes (a1~d1) and their corresponding composite electrodes (a2~d2), and diagram of root mean square roughness comparison (e)

结果表明, 电极表面涂覆 HEC 溶液后, 均方根粗糙度都较涂覆前有所降低, 并且电极的初始薄层电阻越小, 对应的均方根粗糙度越大, 涂覆 HEC 溶液后均方根粗糙度下降得越多。由于电极表面银纳米线网络粗糙的拓扑结构会导致设备发生故障^[18], 在电极表面涂覆 HEC 溶液, 有利于降低其表面粗糙度带来的影响。

以 2# 电极为例, 对其 AFM 照片进一步处理。图 5a1 为裸银纳米线电极表面 AFM 高度照片, 图中银纳米线 (箭头 1、2) 的测量高度 (图 5a2) 分别为 142.42 和 75.92 nm, 线结 (箭头 3) 处的测量高度 (图 5a2) 为 199.36 nm, 其值小于银纳米线 (箭头 1、2) 的高度之和 218.34 nm。由于银纳米线是由十面体孪晶种子生长而来, 单根银纳米线的直径处处相同, 而测量高度 199.36 nm 与 218.34 nm 在数值上不相等, 表明箭头 1、2 处银纳米线的测量高度至少有一处大于其实际直径, 说明银纳米线与基底没有紧密贴合, 存在间隙。图 5b1 为复合电极表面的 AFM 高度照片, 由图可知, 银纳米线 (箭头 1、2) 的测量高度 (图 5b2) 分别为 114.83 和 24.82 nm, 明显小于使用的银纳米线尺寸, 尤其是箭头 2 处的区域, 银纳米线几乎完全嵌入纤维素薄膜中; 箭头 3 处为银纳米线的线结, 测量高度 (图 5b2) 为

177.86 nm，远大于箭头 1、2 处测量高度之和 139.65 nm，间接证明聚合物填充了导电网络间的空隙，银纳米线嵌入纤维素薄膜中。图 5c、d 分别为裸银纳米线电极与复合电极对应的 3D 形貌图，其中裸银纳米线电极表面的导电网络清晰可见，而复合电极表面的导电网络半嵌入纤维素薄膜上。

同样以 2# 电极为例，将其置于 45° 斜面台上，观察涂覆 HEC 溶液前后的表面形貌。图 6a 为裸银

纳米线电极表面的 SEM 图。可以看出，线结处的银纳米线接触不紧密，基本为笔直堆叠，并且线结外的银纳米线与 PET 之间存在较大间隙。图 6b 为复合电极表面的 SEM 图，线结处的银纳米线发生明显弯曲呈“拱桥”结构，非线结处的银纳米线与基底贴合呈现出半嵌入的形态，与 AFM 观察的结果一致。图 6c 为 HEC 溶液对导电网络处理前后的效果示意图，展示了 HEC 溶液对 AgNWs-PET 电极的降阻原理。

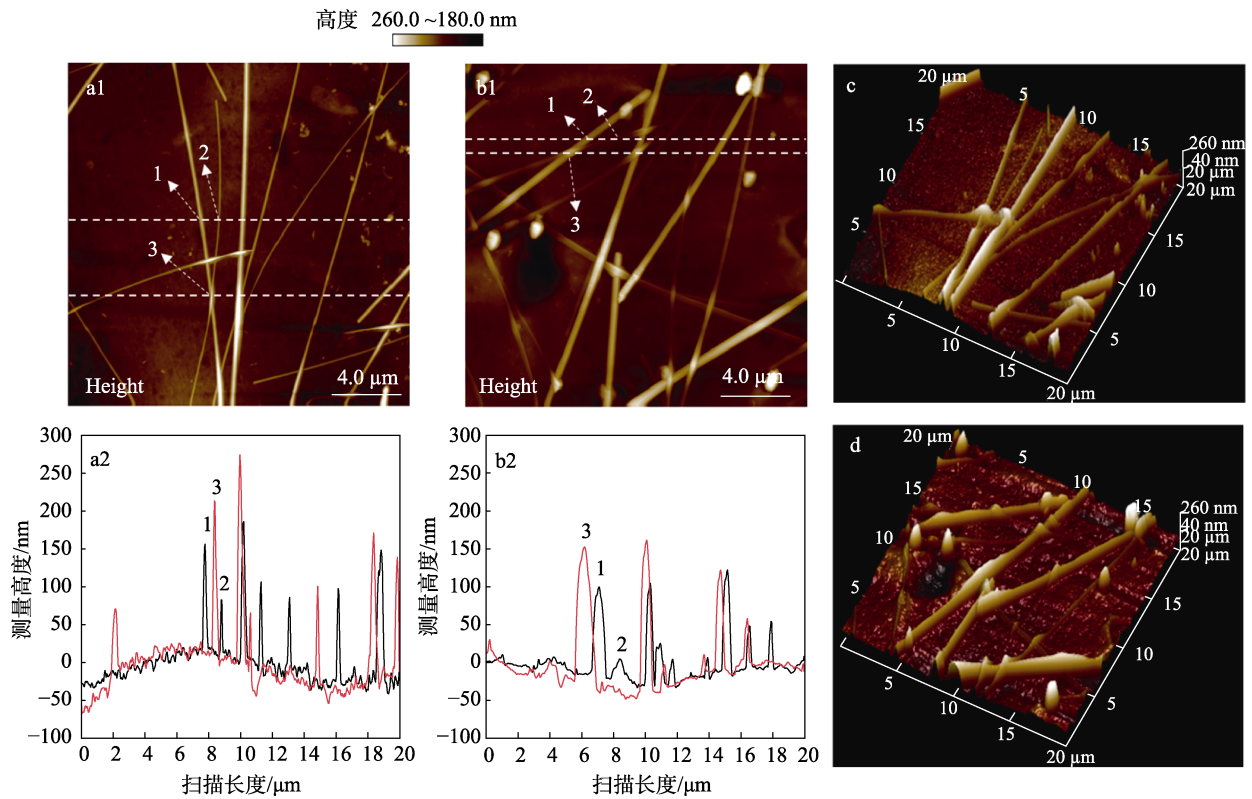


图 5 裸银纳米线电极 (a1) 和复合电极 (b1) 的 AFM 截面高度照片，纳米线的测量高度 (a2、b2 两条线分别对应图 a1、b1 两条虚线位置) 以及对应的 3D 形貌照片 (c、d)

Fig. 5 AFM cross section height images of bare silver nanowire electrode (a1) and composite electrode (b1), measured height of the nanowire (a2, b2) and their corresponding 3D topography photos (c, d)

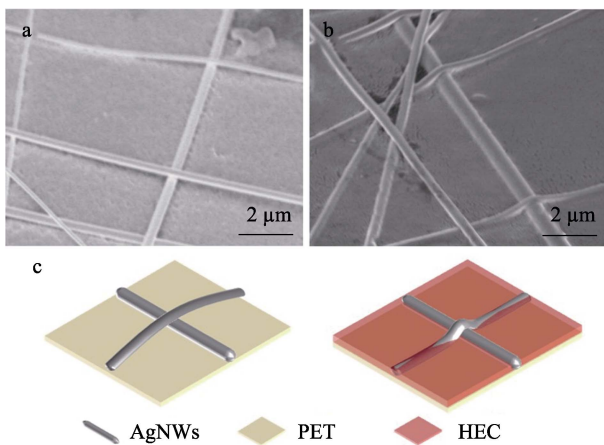


图 6 裸银纳米线电极 (a) 和复合电极 (b) 的 SEM 图；HEC 溶液降阻效果示意图 (c)

Fig. 6 SEM images of bare silver nanowire electrode (a) and composite electrode (b); Schematic diagram of resistance reduction effect of HEC solution (c)

综上所述，裸银纳米线电极表面涂覆质量分数 0.50% 的 HEC 溶液后，在溶液室温干燥成膜过程中，在类似于毛细力的作用下，使松散的银纳米线导电网络变得紧密，电极导电性的提高归因于线结处银纳米线相互间接触面积的增大，而 HEC 填充了导电网络间的空隙，使得复合电极表面的导电网络半嵌入 HEC 薄膜中。

2.4 涂覆 HEC 对电极透光率的影响

透光率是银纳米线电极的重要性能之一，图 7a 为涂覆前裸银纳米线电极的紫外吸收光谱图，1#~4# 电极在 550 nm 处的透光率分别为 93.1%、91.5%、88.5% 和 85.3%。图 7b 为涂覆后复合电极的紫外吸收光谱图，1#~4# 电极在 550 nm 处的透光率分别为 92.2%、90.7%、87.7% 和 84.5%。1#~4# 电极经 HEC 溶液处理前后的透光率对比关系如图 7c 所示，可以

看出, 电极经 HEC 溶液处理后, 其透光率仅略微下降, 表明 HEC 溶液形成的纳米膜对电极的透光率基本没有影响。1#~4#复合电极的透光率与薄层电阻的关系如图 7d 所示, 可以看出, 电极的透光率随其薄层电阻的降低而降低, 并且薄层电阻越低, 相应的透光率下降得越快。图 7e 为复合电极与 PET 薄膜的数码照片, 复合电极背后的图案清晰可见, 表明电极具有优异的光学性能。图 7f 为 4#复合电极在方块电阻测试仪下的数码照片, 仪表显示的薄层电阻数值为 $8.7 \Omega/\text{sq}$, 表明电极具有良好的导电性。

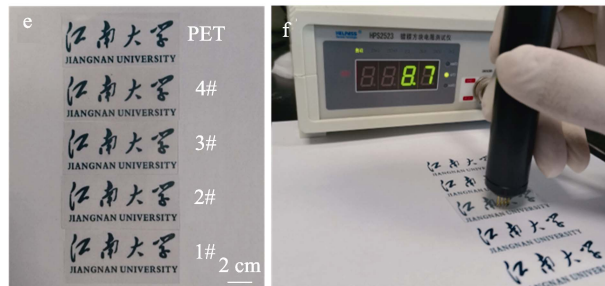
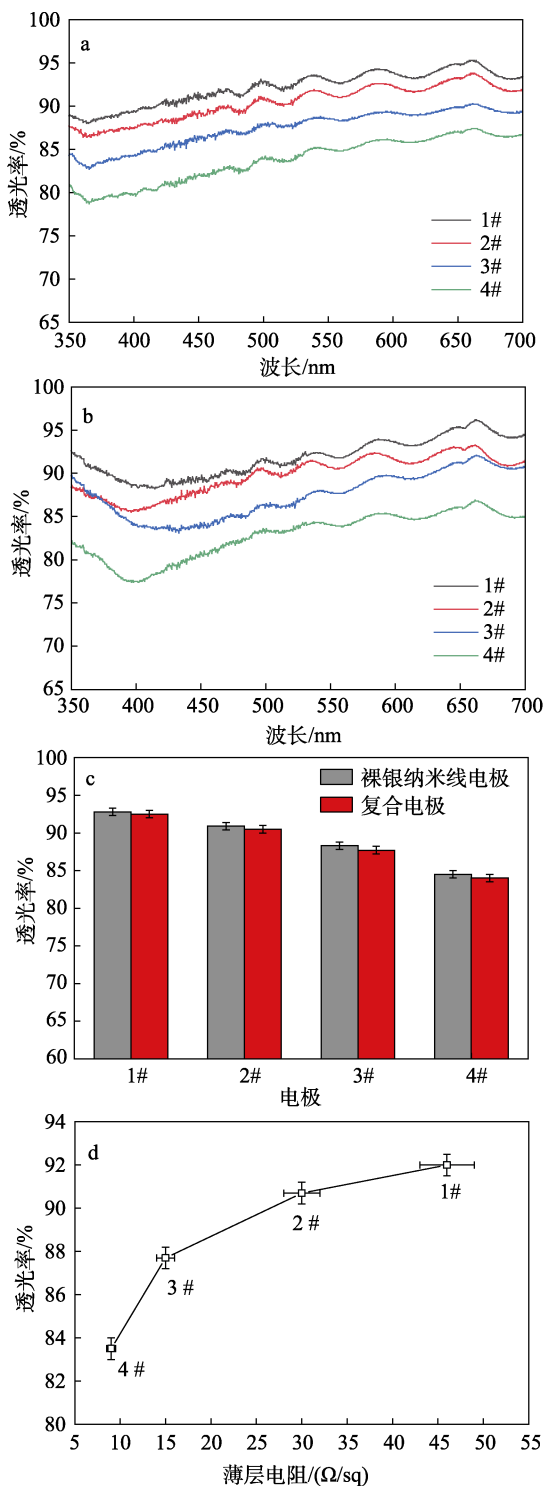
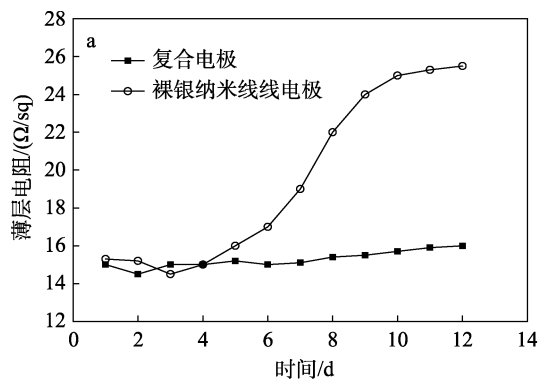


图 7 HEC 溶液处理前 (a) 和处理后 (b) 1#~4#电极的 UV-Vis 吸收光谱; 电极在 HEC 溶液处理前后的透光率对比 (c); 复合电极的透光率与薄层电阻的关系 (d); 复合电极与 PET 薄膜的数码照片 (e); 4#复合电极在方块电阻测试仪下的数码照片 (f)



2.5 HEC-AgNWs-PET 复合电极的电化学稳定性

电极在使用过程中通常会面临各种复杂环境, 电化学稳定性是影响其使用寿命的重要性能之一。制备薄层电阻同为 $15 \Omega/\text{sq}$ 的裸银纳米线电极和复合电极, 将其置于 70°C 、70% RH 的恒温恒湿箱中进行加速降解行为测试, 电极的薄层电阻与时间的关系曲线如图 8a 所示。可以看出, 12 d 的加速降解测试后, 裸银纳米线电极的薄层电阻升至 $26 \Omega/\text{sq}$, 而复合电极的薄层电阻升至 $16 \Omega/\text{sq}$, 表明复合电极的稳定性更好。将电极取出进行 SEM 表征, 如图 8b、c 所示。从图 8b 中可以看出, 裸银纳米线电极中的银纳米线表面布满较小的颗粒, 直径较小的银纳米线甚至发生断裂, 这是由于氧气和水的存在加速了银纳米线的腐蚀降解行为^[19], 从而降低了电极的导电性。由图 8c 可以看出, 复合电极中银纳米线表面未出现微小颗粒, 尽管聚合物薄膜不足以将银纳米线导电网络完全覆盖, 但是裸露在外的银纳米线表面可能依旧黏连微量的纤维素, 因而在一定程度上抑制了银纳米线被腐蚀降解的速度。



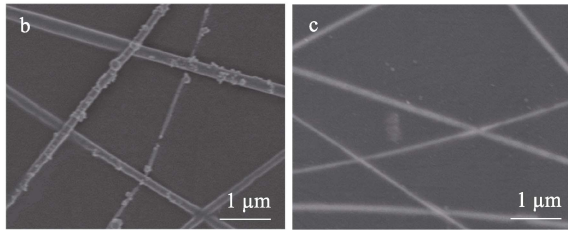


图 8 电极的薄层电阻与时间的关系曲线 (a); 裸银纳米线电极 (b) 和复合电极 (c) 置于恒温恒湿箱中 12 d 后的 SEM 图

Fig. 8 Relationship between sheet resistance of electrode and time (a); SEM images of bare silver nanowire electrodes (b) and composite electrodes (c) placed in a constant temperature and humidity chamber for 12 d

2.6 HEC-AgNWs-PET 复合电极的机械柔韧性

在电极使用过程中, 电极的机械柔韧性与电化学稳定性同样重要, 因而, 在循环弯曲下对其电阻进行测试。图 9a、b 为初始薄层电阻为 15 Ω/sq 的裸银纳米线电极与复合电极在 2500 次内外弯曲循环中的电阻变化。结果表明, 内弯曲测试 2500 次循环后, 裸银纳米线电极与复合电极的电阻分别变为原来的 1.56 倍与 1.36 倍。外弯曲测试 2500 次循环后, 裸银纳米线电极与复合电极的电阻分别变为原来的 2.35 倍与 1.46 倍。

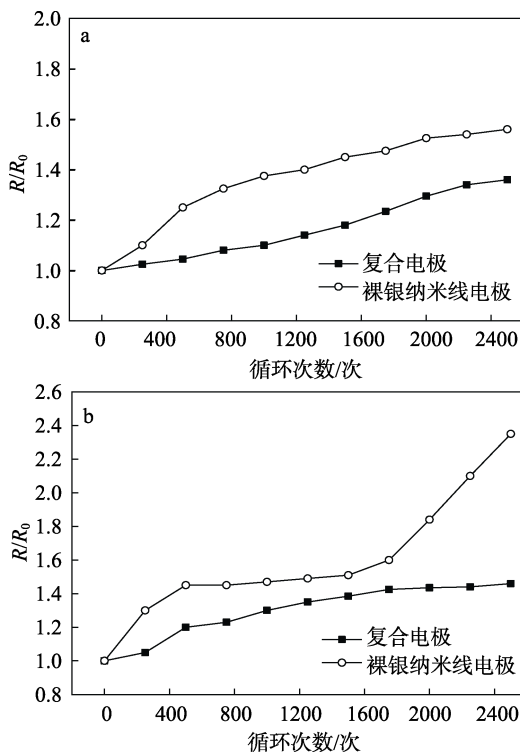


图 9 电极内弯曲 (a) 和外弯曲 (b) 循环测试曲线
Fig. 9 Cyclic test curves of electrode inner bending (a) and outer bending (b)

由于银纳米线的松散堆积以及导电网络与基底

的弱黏附力^[16], 裸银纳米线电极中的纳米线在机械弯曲过程中发生滑移, 导致线结处接触不良甚至断开, 使得电阻上升。而复合电极中的导电网络半嵌入聚合物膜, 增大了导电网络与基底之间的附着力, 减小了滑移程度, 因此, 电阻变化较小, 复合电极表现出更好的机械柔韧性。

3 结论

通过在裸银纳米线电极表面涂覆一层质量分数为 0.50% 的纤维素溶液, 于室温下将裸银纳米线电极 (透光率为 87.7%) 的初始薄层电阻从 27.0 Ω/sq 降低至 14.0 Ω/sq, 制备成的 HEC-AgNWs-PET 复合透明电极几乎无透光率损失, 该法工艺简单, 具有普适性且易于放大生产。纤维素溶液成膜过程中, 银纳米线导电网络由松散堆积变得致密紧实, 线结处形成更多的有效接触点, 降低了电极的薄层电阻。纤维素纳米膜填充了导电网络的空隙, 改善了电极表面的粗糙度。复合电极表面的导电网络呈现半嵌入的形态, 提高了电极的机械稳定性与化学稳定性。

参考文献:

- [1] WANG Z X, JIAO B, QING Y C, *et al.* Flexible and transparent ferroferric oxide-modified silver nanowire film for efficient electromagnetic interference shielding[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2020, 12(2): 2826-2834.
- [2] KANG H, KANG I, HAN J, *et al.* Flexible and mechanically robust organic light-emitting diodes based on photopatternable silver nanowire electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(38): 22012-22018.
- [3] ZHENG B D, ZHU Q S, ZHAO Y, *et al.* Fabrication of high-quality silver nanowire conductive film and its application for transparent film heaters[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 71: 221-227.
- [4] LIU J, ZHANG L, LI C Z, *et al.* Highly stable, transparent, and conductive electrode of solution-processed silver nanowire-mxene for flexible alternating-current electroluminescent devices[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(47): 21485-21492.
- [5] LI Y X (李禹欣), HU F (胡飞). Synthesis and properties of starch substrate silver nanowires flexible transparent conductive films[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(10): 2101-2108.
- [6] LU H F, ZHANG D, REN X G, *et al.* Selective growth and integration of silver nanoparticles on silver nanowires at room conditions for transparent nano-network electrode[J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 10980-10987.
- [7] LEE S J, KIM Y H, KIM J K, *et al.* A roll-to-roll welding process for planarized silver nanowire electrodes[J]. Nanoscale, 2014, 6(20): 11828-11834.
- [8] LEE J Y, CONNOR S T, CUI Y, *et al.* Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes[J]. Nano Letters, 2008, 8(2): 689-692.
- [9] PARK J H, HWANG G T, KIM S, *et al.* Flash-induced self-limited plasmonic welding of silver nanowire network for transparent flexible energy harvester[J]. Advanced Materials, 2017, 29(5): 1603473.
- [10] SONG T B, CHEN Y, CHUNG C H, *et al.* Nanoscale joule heating and electromigration enhanced ripening of silver nanowire contacts[J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 2804-2811.

(下转第 1611 页)