

高长径比银纳米线的制备及其透明导电薄膜性能

赵 玮¹ 赵春宝^{1,2} 沈 巽¹ 张亚南¹

(1 南京信息职业技术学院, 南京 210023)

(2 南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

文 摘 为改善产品长径比,本文在经典多元醇法的基础上,经过常压滴注路线和密闭溶剂热路线分别制备银纳米线。详细讨论了反应时间、反应气氛及反应物投料比等相关参数对银纳米线的产率和长径比的影响。发现密闭溶剂热法在缓解环境污染的同时降低了生长过程中的扰动,所得银纳米线平均直径约 55 nm,长度约 65 μm ,长径比接近 1 200。以之制备的透明导电薄膜的方阻仅 6 Ω ,波长 550 nm 下透光度为 78.6%,品质因数(FOM)高达 246,优于常压滴注路线。

关键词 银纳米线,透明导电薄膜,高长径比,亲水性处理

中图分类号:TG146.3+2

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2020.01.008

Preparation of Silver Nanowires With High Aspect Ratio and the Properties of Transparent Conductive Film

ZHAO Wei¹ ZHAO Chunbao^{1,2} SHEN Xun¹ ZHANG Yanan¹

(1 Nanjing College of Information Technology, Nanjing 210023)

(2 Key Laboratory of Soft Chemistry and Functional Materials of Education Ministry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract Silver nanowires (AgNWs) were prepared by atmospheric drip route and hermetic-solvothermal route respectively to enhance the aspect ratio of classic polyol method products. The effects of reaction time, reaction atmosphere and reactant feed ratio on the yield and aspect ratios of AgNWs were discussed in detail. The AgNWs growth process was more eco-friendly and less disturbances in hermetic-solvothermal route. The AgNWs products show that an average diameter of approach 55 nm and length of about 65 μm and a high aspect ratio of about 1 200. The transparent conductive film fabricated by hermetic-solvothermal AgNWs exhibit sheet resistance of 6 Ω at 78.6% transmission of 550 nm and a factor of merit (FOM) of 246, better than that of atmospheric drip route.

Key words Silver nanowires, Transparent conductive film, High aspect ratio, Hydrophilic treatment

0 引言

近年来,兼具透明和导电功能的透明电极在各种光电设备中得到了越来越广泛的应用,如触摸屏^[1],有机发光二极管^[2]和有机太阳能电池^[3]等。锡掺杂氧化铟(简称ITO)是目前应用最广泛的透明电极材料,但其固有的脆性和较高的加工成本,限制了其在现代柔性可穿戴器件中的应用^[4]。研究人员为此开发出许多不同类型的ITO替代品,如碳纳米管^[5]、石墨烯^[6]、金属网格^[7]和金属纳米线等^[8]。

在这些材料中,银纳米线(AgNWs)被认为最具应

用前景。银的化学性质稳定,是已知金属元素中导电性能最好的。AgNWs薄膜不仅具有透明电极所需要的优异导电性和光学性能,而且具有纳米结构所特有的体积效应、表面效应、量子尺寸效应和表面等离子共振效应,在生物分子分析检测技术、光学传输、光学检测等方面得到广泛应用^[9-11]。AgNWs的长径比和均匀性是衡量其质量的主要参数。从21世纪初至今出现了很多AgNWs的制备方法,主要有多元醇法^[9]、水热法^[12]、模板法^[13]等。其中多元醇法因操作简易、成本较低、高效方便等特点,成为当前最常用的方法。

收稿日期:2019-06-28

基金项目:南京信息职业技术学院自然科学研究副高专项基金(YK20160301);江苏省大学生创新创业训练项目(201913112024Y);江苏省高等学校自然科学研究面上项目(16KJB430034)

第一作者简介:赵玮,1979年出生,硕士,副教授,研究方向为光电功能材料与器件。E-mail:willbuilder@163.com

采用多元醇法制备 AgNWs 的典型路线为:多元醇溶剂选择兼具溶剂和还原剂作用的乙二醇(EG),因为它具有足够的还原能力和合适的粘性。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为表面活性剂,可以抑制银纳米晶体在侧向(100)晶面上的生长,从而形成沿着纵向(111)晶面长成一维纳米结构。氯化铁(FeCl_3)溶液作为离子控制剂,Cl⁻可以和 Ag^+ 生成稳定的 AgCl 沉淀,控制 Ag^+ 的还原速度,同时 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 还可以消耗掉 AgNWs 表面的氧,防止银被蚀刻,从而得到更为均匀的 AgNWs^[14]。AgNWs 的生长过程示意图如图 1 所示。

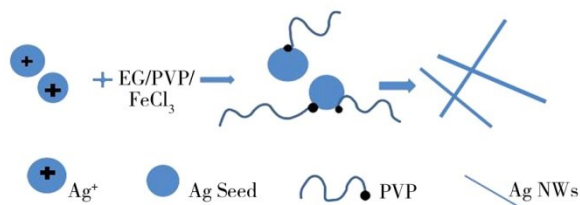


图 1 AgNWs 生长过程

Fig. 1 The growth progress of AgNWs

多元醇法制备 AgNWs 时可以将硝酸银溶液缓慢滴入油浴加热中的 PVP/EG 溶液里(常压滴注法);也可以将 PVP、 AgNO_3 和 EG 混合后一同倒入密闭反应釜中加热(密闭溶剂热法)。常压滴注法通常在较高温度下反应(>160 °C),因此反应时间较短,往往低于 1 h,其硝酸银溶液的加入速度对最终产品质量影响很大。速度太快 AgNWs 质量明显下降,采用先慢后快的滴注方法能得到更高长径比的产品^[15]。密闭溶剂热法需要的温度通常较低(<140 °C),不需要细致调节银源的加入速度,节省了操作,更具有大规模工业化生产前景,但往往需要更多时间且不易实时监控反应进程。目前通过这两种路线以多元醇法制备银纳米线的论文有很多,但结论各异,实验重复性不佳^[16-17],直接影响了多元醇法在大规模工业化生产方面的推广。为此,本文比较了同样配方下两种路线的多元醇法对银线产品质量的不同影响,并对造成这种差异的内在机制进行了研究。最后,用所得银纳米线在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上涂覆薄膜,比较了不同基底处理工艺对透明导电薄膜性能的影响,摸索最佳工艺条件。

1 实验

1.1 材料及仪器

乙二醇(上海凌风化学试剂有限公司);羟丙基甲基纤维素(国药集团);表面活性剂 Zonyl FC-31(杜邦公司,美国);PVP(K30,国药集团)、EG(国药集团)、 AgNO_3 (国药集团)、无水三氯化铁(FeCl_3 ,国药集团)。以上药品均为分析纯。

扫描电子显微镜(日立 S-4800);X 射线衍射仪

(布鲁克,美国);752 紫外可见分光光度计;四探针测试仪(RTS-8,广州四探针科技有限公司)。

1.2 实验步骤

1.2.1 银纳米线的制备

采用多元醇法,分别通过油浴加热常压滴注路线以及密闭反应釜溶剂加热路线制备银纳米线。

(1)常压滴注路线:称取 0.3 g PVP 溶于 25 mL EG 中,在 170 °C 下搅拌至完全溶解;继续往上述混合溶液中加入 FeCl_3 的 EG 溶液(0.6 mmol/L) 4 mL,剧烈搅拌 10 min,此时溶液呈亮黄色。然后往上述 PVP 溶液中缓慢滴加入 0.2 g AgNO_3 的 EG 溶液 4 mL,滴加时间约 10 min,随后在 170 °C 下持续反应 30 min 后出现明显气泡,反应结束。

(2)密闭溶剂热路线:称取 0.3 g PVP 溶于 25 mL EG 中,待其完全溶解后陆续加入 0.2 g AgNO_3 的 EG 溶液 4 mL 和 FeCl_3 的 EG 溶液(0.6 mmol/L) 4 mL,充分搅拌 1 min;将混合溶液转入预热至 130 °C 的反应釜内反应 3.5 h 后反应结束。

油浴加热可以控制溶液的滴加速度,方便观察反应过程中溶液的颜色变化且反应过程中可以磁力搅拌,但同时受水、氧气等环境因素影响更大;密闭溶剂热法在密闭高压反应釜内加热,受外界影响较小,反应时间较长。两种路线的反应流程见图 2。

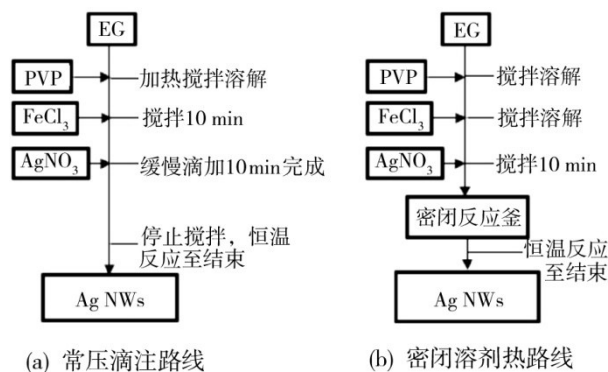


图 2 多元醇法制备 AgNWs 的反应流程图

Fig. 2 Diagram of polyol method for AgNWs synthesis

AgNWs 的制备反应结束后转移溶液至 100 mL 的烧杯中冷却至室温,加入 20 mL 去离子水和 80 mL 丙酮,搅拌之后静置 1 h 使 AgNWs 沉淀至杯子底部,将上层溶液(纳米银颗粒和杂质)吸去,留下底部沉淀(AgNWs),然后重复以上步骤 3 次。最后向提纯过的 AgNWs 中加入乙醇,以 4 000 r/min 的速度离心 5 min,离心 2~3 次,最后将得到 AgNWs 溶于乙醇中。

1.2.2 透明薄膜的制备

将制备好的银纳米线溶液稀释至 2.5 g/L,加入少量增塑剂羟甲基纤维素和表面活性剂 Zonyl FS-31 后以混合均匀,用线棒涂布器(南北潮商城, www.

nbchao.com)把银纳米线乙醇溶液涂敷在亲水性处理过的PET上,放在红外灯下烘干进行测量。

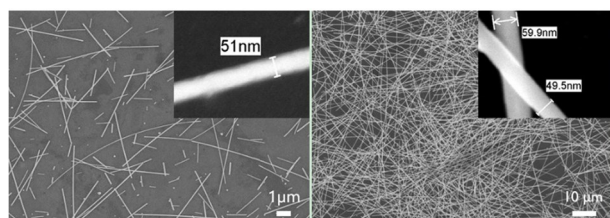
1.3 性能表征与分析

采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)表征银纳米线产物的形貌及结构;利用UV-Vis消光光谱考察产物的等离子共振吸收特性。最后用四探针测试仪(RTS-8, 4 probes tech)测试银纳米线薄膜的导电能力。

2 结果与讨论

2.1 反应路线对AgNWs生长的影响

如图3(a)所示,同样多元醇法制备银纳米线,由常压滴注路线获得的AgNWs中含有较多的短线和颗粒,产品平均直径约65 nm,平均长度约19 μm ,长径比约290;而图3(b)所示的密闭溶剂热路线获得的AgNWs产率更高,其平均直径约55 nm,长度高达65 μm ,长径比约1 200,其优势明显。



(a) 常压滴注 (b) 密闭溶剂热

图3 多元醇法分别经常压滴注和密闭溶剂热路线制备的AgNWs的SEM图像

Fig. 3 SEM images of AgNWs prepared by polyol method by atmospheric drip and hermetic-solvothermal route

常压滴注路线多元醇法的各项工艺参数,如反应温度、反应时间、搅拌速度、滴注速率等对银纳米线的质量和产率的影响都已经得到了广泛研究^[18]。通常认为170 $^{\circ}\text{C}$ 最合适,此时EG具有足够的还原性,且低于其沸点(197.3 $^{\circ}\text{C}$),低于此温度的常压多元醇法往往得不到银纳米线^[19-20]。因此本实验中的常压滴注路线也设置为这个温度。

而密闭溶剂热法却可以在相对较低的130 $^{\circ}\text{C}$ 下进行,此时均相成核(利于银纳米粒子增长)和表面催化还原(利于银线的增长)的速率都下降,但前者受的影响更大^[21],因此密闭溶剂热路线选择反应温度在130 $^{\circ}\text{C}$,得到的银纳米线具有较高的质量和产率,与之前文献^[22]报道的符合。

近期有学者提出了一个长期被忽视的问题:使用多元醇法制备AgNWs过程中,AgNO₃会和多元醇发生副反应,产生污染性气态氮氧化物NO_x(如NO, NO₂, N₂O₄等)。NO_x的生成伴随着银线生长同时发生,在银线反应完成后,过量的EG和NO₃⁻的反应加剧,产生大量NO_x,因此常压滴注路线可以将反应体

系出现大量气泡作为银线反应完全的标志^[23]。

反应釜由于其密闭的特点,随着反应的进行,系统气压逐渐增加。根据Le Chatelier's原理,化学平衡将抑制EG和NO₃⁻之间的反应,降低NO_x的产生对AgNWs生长的影响,有利于提升AgNWs的质量,这一点与LEE等人^[24]提出的高压优化银纳米线生长的报道相吻合。

因此,同样配方的多元醇法条件下,通过调节反应温度、时间等参数,密闭溶剂热路线制备AgNWs更具绿色环保潜力。

2.2 反应时间对AgNWs生长的影响

反应时间是AgNWs生长的重要因素,改变反应时间会极大地影响AgNWs的形貌。与常压滴注路线不同,密闭溶剂热法所需反应温度较低,反应时间更长。在130 $^{\circ}\text{C}$ 下加热1 h后,体系中只有颗粒,没有AgNWs生成。反应1.5 h后,开始出现短的纳米线,同时存在大量的颗粒,如图4(a)所示;当反应温度保持130 $^{\circ}\text{C}$ 达2.5 h后,体系中AgNWs变长,颗粒物大大减少,如图4(b)所示;当反应时间增加到3.5 h后,反应溶液的颜色为不透明的灰白色,晃动时有明显的类似银色丝绸的光泽,此时反应已产生大量的AgNWs,颗粒很少,但还有少量较短的AgNWs存在,如图4(c)所示;当反应时间增加至4.5 h后,体系中基本不存在颗粒,但纳米线明显变得更粗,如图4(d)所示。

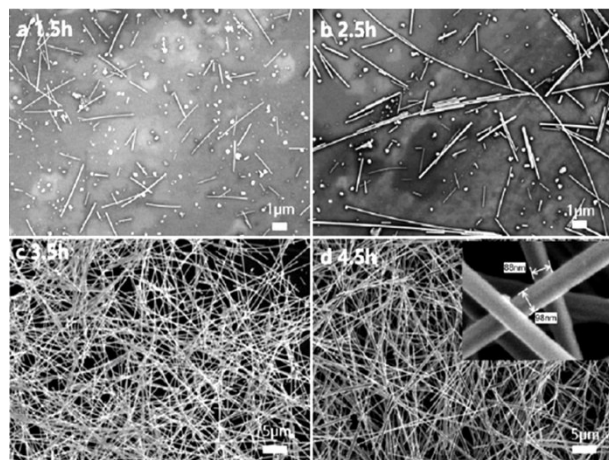


图4 密闭溶剂热路线反应不同时间后所得AgNWs的SEM图

Fig. 4 SEM images of AgNWs produced in hermetic-solvothermal route for different time

随着反应时间的延长,产品的物相随之改变。如图5所示,当密闭溶剂热反应1.5 h后,产物的XRD图谱在38 $^{\circ}$ 及44 $^{\circ}$ 附近出现明显的特征峰,表明产品中已经开始有了少量AgNWs,32 $^{\circ}$ 附近的峰则表明同时存在着大量AgCl颗粒^[25],说明反应还不完全;

反应 4.5 h 后,产物 XRD 图谱中 AgCl 的峰已完全消失,此时(111)面与(200)面的峰高度比明显增加,说明有产品中含有大量银纳米线。考虑到反应 4.5 h 后银纳米线直径明显增加,所以优化后密闭溶剂热路线的反应时间选择 3.5 h。

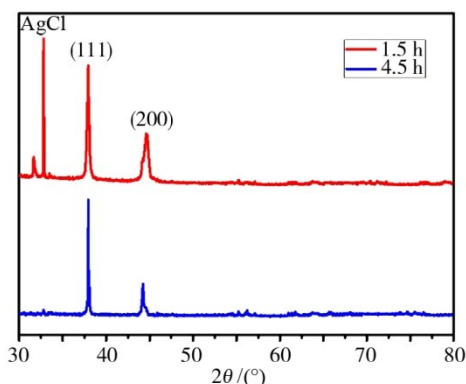


图 5 密闭溶剂热路线反应 1.5 h 和 4.5 h 后 AgNWs 的 XRD 谱
Fig. 5 XRD spectra of AgNWs produced in hermetic-solvothermal route for 1.5 h and 4.5 h

实验结果表明,反应时间小于 1.5 h 时 AgNO₃ 中的 Ag⁺ 没有充分还原为 Ag⁰,晶种也没时间吸收足够的 Ag⁰ 生长成 AgNWs,大都以颗粒的形式存在;当反应时间逐渐增加时,Ag⁺ 被有效地还原为 Ag⁰,并在表面活性剂 PVP 的诱导作用下选择性吸附在 Ag 的 (111) 晶面上一维生长,逐渐变成均匀的 AgNWs^[15];当反应时间到达 4.5 h 时,Ag⁺ 已经逐渐反应完,此时与过量的还原剂 EG 反应的主要是体系中的 NO₃⁻,生成大量 NO_x 气体,这与 WHITCOMB 等人^[23]之前的报道一致。该阶段中大量产生的 NO_x 气泡会打断部分 AgNWs,所以此时得到的 AgNWs 比反应 3.5 h 略粗短,长径比下降。

因此,要制备出高质量 AgNWs,密闭溶剂法的反应时间选择 3.5 h 更合适。

2.3 PVP 对 AgNWs 生长的影响

具有晶面选择吸附特性的 PVP 在 AgNWs 制备过程中起着至关重要的作用。关于制备 AgNWs 所用 PVP 的种类和投料比等已有大量文献进行阐述^[26-29]。虽然有文献报道高分子量的 PVP 对 AgNWs 的产率和均匀性有利,但实验中发现,分子量高达 1 300 000 的 PVP(K90) 在密闭溶剂热路线中往往不能得到良好的 AgNWs 产品,这可能是因为在密闭反应釜反应时未使用磁力搅拌,导致高黏度的 PVP(K90) 在 EG 中分布不均,并进一步影响了 Ag⁰ 在 AgNWs 侧面上的选择性沉积^[27]。因此本实验选用分子量较低的 PVP(K30) 进行投料比实验,结果见表 1。

过量的 PVP 将导致整个晶种在一开始均被覆盖而无法在各个方向生长,生成的产物基本为银纳米

颗粒,PVP 太少又不足以完全覆盖晶种的侧面,侧面上依然会不断沉积银原子,银线在一维生长的同时侧面也在不断生长,导致 AgNWs 的直径较粗且不均匀,同时生成的银线也可能会聚集团聚到一起。因此,要生成均匀的 AgNWs,反应中 PVP 与 AgNO₃ 的质量比应为 1.5:1。

表 1 不同比例 PVP:AgNO₃ 的实验结果

Tab. 1 Experimental results of different proportions of PVP:AgNO₃

序号	$m_{\text{PVP}}:m_{\text{AgNO}_3}$	产物描述
1	2:1	线产率很低,颗粒很多
2	1.5:1	线产率较高,线径均匀,颗粒很少
3	1:1	线产率较低,线径粗且不均匀,颗粒较多

图 6(a) 为所得 AgNWs 产品的紫外-可见吸收光谱图,在 380 nm 处有一个较强的主吸收峰,而在 350 nm 处有一个较弱的肩峰。其中 380 nm 处的强吸收峰为银纳米线的横向表面等离子体共振吸收峰,而 350 nm 处的肩峰为银纳米线径向的面外四偶极矩共振吸收峰,吸收峰位置符合银纳米线特征,与文献^[17,30]报道一致。图 6(b) 为 AgNWs 产品的 X 射线衍射图谱,可以看出此时的 AgNWs 在 38° 和 45° 左右具有明显强烈的尖峰,对应于 AgNWs 的 (111) 晶面和 (100) 晶面。通常,多元醇法制备银纳米线主要依靠 PVP 等表面活性剂附着在 Ag 晶核的 (100) 晶面上阻挡后续 Ag 离子的还原沉积;而 (111) 晶面与 PVP 的作用较弱,Ag 离子在此可以持续还原沉积,最终形成一维的线状纳米银材料,与实验得到的 X 射线衍射图谱一致^[16]。

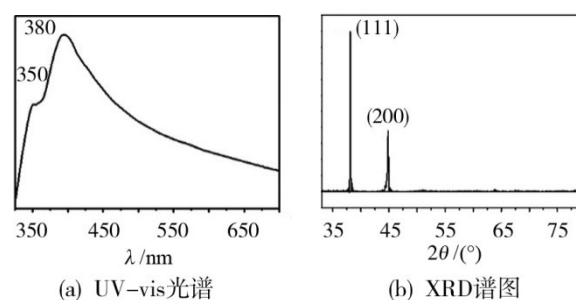


图 6 PVP 与 AgNO₃ 质量比 1.5:1 时制得的 AgNWs

Fig. 6 UV-Vis spectra and XRD spectra of AgNWs products at a mass ratio of 1.5:1 between PVP and AgNO₃

2.4 基底处理对 AgNWs 透明导电薄膜的影响

采用的透明导电薄膜基底材料为 PET,它具有良好的透光率和机械性能,常作为柔性基底用于透明光电器件中。因为 PET 膜表面存在较差的抗静电性以及疏水性,所以对 PET 膜进行表面亲水性处理很有必要。在比较双氧水、KMnO₄/H₂SO₄、H₂SO₄:H₂O₂

以及紫外灯辐照等几种不同的亲水性处理方法后,发现采用 $H_2SO_4:H_2O_2$ 浸泡后用氙灯照射的效果最好。该方法简单易行,成本低廉,是一种很适合实验室 AgNWs 涂膜的前期处理技巧。不同于常用的 piranha 洗液 ($V_{H_2SO_4}:V_{H_2O_2}=7:3$), 实验中采用 $H_2SO_4:H_2O_2$ 溶液的体积比为 1:1, 降低浓硫酸浓度可以减少对 PET 的伤害性蚀刻, 升高 H_2O_2 浓度可以在去除 PET 表面有机污染物的同时, 增加其羟基化的几率, 进而提高 PET 基底的亲水性。浸泡时间太短导致 PET 羟基化不够甚至表面污染物都没有清理干净; 浸泡时间太长对 PET 会有一定伤害, 而且此时溶液已经冷却需要重新加热。实验发现 PET 基底在 $H_2SO_4:H_2O_2$ 中亲水性处理 30 min 时效果最好, 然后用氙灯将溶剂完全蒸发干净, 时间与浸泡时间相等。

AgNWs 透明导电薄膜的透光度越高, 则透光性越好; 方阻越小, 导电性越高。透明薄膜的透过率 T 与薄膜的厚度 t 有下面的关系式^[31-32]:

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2} \sigma_{op} t \right)^{-2} \quad (1)$$

式中, Z_0 为自由空间阻抗 377Ω , σ_{op} 为材料的光学传导率。 σ_{op} 与吸收系数 α 有关:

$$\sigma_{op} = \alpha / Z_0 \quad (2)$$

导电薄膜的方阻 R_s 与厚度 t 的关系式如下:

$$R_s = (\sigma_{dc} t)^{-1} \quad (3)$$

式中, σ_{dc} 代表材料的直流电导率。结合方程式(1)~(3), 我们得到透明电极的透过率 T 与方阻 R_s 的关系式:

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s} \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{dc}} \right)^{-2} = \left(1 + \frac{188.5}{R_s} \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{dc}} \right)^{-2}$$

因此, $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{dc}}$ 被作为品质因子(FOM)用来评价不同透明导电薄膜材料的光电性能。FOM 值越高, 透明导电薄膜的光电性能越优秀。FOM 值除了与 AgNWs 本身性质有关外, 受基底表面处理工艺的影响也很大。测量结果见表 2。

表 2 PET 基底表面处理工艺与 AgNWs 透明导电薄膜光电性能对照表

Tab. 2 AgNWs transparent conductive thin film photoelectric performance table

溶液浸泡时间/min	灯照时间/min	溶剂	方阻/ Ω	透光率/%	FOM 值
5	5	乙醇	179	77.5	8
10	10	乙醇	28	80.9	60
20	20	乙醇	9	76.8	149
30	30	乙醇	6	78.6	246

基底表面处理对薄膜方阻的影响很大。这可能是因为 PET 长时间浸泡于 $H_2SO_4:H_2O_2$ 中, 除亲水性提高外, 还有一定程度的微蚀刻效果。这导致 PET 表面粗糙度上升, 限制银纳米线沉积在涂布位置, 阻碍了银纳米线分散液的马兰戈尼效应(Marangoni effect), 而不是随着溶剂蒸发聚集到基底边缘, 保证了银纳米线薄膜的均匀性和导电能力。

由实验可知, 采用乙醇为分散液, 用体积比 1:1 的浓硫酸/双氧水体系对 PET 基底进行亲水性处理 30 min 后烘干, 最后用迈耶棒涂布所得的纳米银线透明导电薄膜的方阻可低至 6Ω , 波长 550 nm 下透光度为 78.6%, 品质因数(FOM)高达 246。

3 结论

对比常压滴注路线和密闭溶剂热路线对多元醇法制备 AgNWs 质量的影响后, 发现应用高压水热反应釜的密闭溶剂热路线得到的产品长径比更高, 是制备 AgNWs 较好的选择。在反应时间 3.5 h, PVP 与硝酸银质量比为 1.5 h, 以密闭溶剂热路线得到的 AgNWs 直径低至 55 nm, 长度约 65 μm , 长径比接近 1 200。应用所得的高长径比 AgNWs 在乙醇为分散液、线棒涂覆的条件下制备了透明导电薄膜。发现在体积比为 1:1 的浓硫酸/双氧水体系中进行过亲水处理的 PET 最适合涂布, 所得 AgNWs 薄膜方阻低至 6Ω , 透光率 78.6%, FOM 值高达 246, 说明所得的 AgNWs 是一种制备透明导电薄膜的优秀原料。未来可以从控制导电膜层中银纳米线的面密度入手, 采用狭缝涂布等更精确的涂膜工艺来进一步提高薄膜的光电性能。

参考文献

- [1] 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):4346-57.
- [2] ZHENG H, ZHENG Y, LIU N, et al. All-solution processed polymer light-emitting diode displays [J]. Nature Communications, 2013(4):1971.
- [3] FANG Y, WU Z, LI J, et al. High-performance hazy silver nanowire transparent electrodes through diameter tailoring for semitransparent photovoltaics [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(9):1705409.
- [4] TAHAR R B H, BAN T, OHYA Y, et al. Tin doped indium oxide thin films: electrical properties [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83(5):2631-45.
- [5] KIM D, ZHU L, JEONG D J, et al. Transparent flexible heater based on hybrid of carbon nanotubes and silver nanowires [J]. Carbon, 2013, 63:530-6.
- [6] VAIANELLA F, ROOLEN G, MAES B. Graphene as a

transparent electrode for amorphous silicon-based solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(24):243102.

[7] HU L, WU H, CUI Y, et al. Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes [J]. *MRS Bulletin*, 2011, 36(10):760-765.

[8] LIU Y, ZHANG J, GAO H, et al. Capillary-force-induced cold welding in silver-nanowire-based flexible transparent electrodes[J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(2):1090-1096.

[9] SIM H, BOK S, KIM B, et al. Organic-stabilizer-free polyol synthesis of silver nanowires for electrode applications [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(39):11814-118148.

[10] CHENG L, XI Y, HU C, et al. Ag nanowires single electrode triboelectric nanogenerator and its angle sensors [J]. *Energy Harvesting and Systems*, 2016, 3(1):91-99.

[11] BASARIR F, IRANI FS, KOSEMEN A, et al. Recent progresses on solution-processed silver nanowire based transparent conducting electrodes for organic solar cells [J]. *Materials Today Chemistry*, 2017(3):60-72.

[12] PU D, ZHOU W, LI Y, et al. Order-enhanced silver nanowire networks fabricated by two-step dip-coating as polymer solar cell electrodes [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(122):100725-1007259.

[13] YANG Y, WANG J L, LIU L, et al. A room-temperature environmentally friendly solution process to assemble silver nanowire architectures for flexible transparent electrodes[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(1):52-55.

[14] ZHAN K, SU R, BAI S, et al. One-pot stirring-free synthesis of silver nanowires with tunable lengths and diameters via a Fe³⁺ & Cl⁻ co-mediated polyol method and their application as transparent conductive films [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(42):18121-18133.

[15] CHENG T, ZHANG Y Z, LAI W Y, et al. High-performance stretchable transparent electrodes based on silver nanowires synthesized via an eco-friendly halogen-free method [J]. *J Mater. Chem. C*, 2014, 2(48):10369-10376.

[16] ZHANG Y, GUO J, XU D, et al. One-Pot Synthesis and purification of ultralong silver nanowires for flexible transparent conductive electrodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(30):25465-25473.

[17] Li Y, Guo S, Yang H, et al. One-step synthesis of ultra-long silver nanowires of over 100 μm and their application in flexible transparent conductive films [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(15):8057-8063.

[18] TEYMOURI Z, NAJI L, FAKHARAN Z. The influences of polyol process parameters on the optoelectronic characteristics of AgNWs-based flexible electrodes and their application in ITO-free polymer solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2018, 62:621-629.

[19] HU L, KIM H S, LEE J Y, et al. Scalable coating and

properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(5):2955-2963.

[20] DASILVA R R, YANG M, CHOI SI, et al. Facile synthesis of sub-20 nm silver nanowires through a bromide-mediated polyol method[J]. *ACS Nano.*, 2016, 10(8):7892-7900.

[21] JIA D, ZHAO Y, WEI W, et al. Synthesis of very thin Ag nanowires with fewer particles by suppressing secondary seeding[J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2017, 19(1):148-153.

[22] XU F, XU W, MAO B, et al. Preparation and cold welding of silver nanowire based transparent electrodes with optical transmittances >90% and sheet resistances <10 ohm/sq [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512:208-218.

[23] WHITCOMB D, CLAPP A, BÜHLMANN P, et al. New perspectives on silver nanowire formation from dynamic silver ion concentration monitoring and nitric oxide production in the polyol process[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(4):1861-1868.

[24] LEE E J, CHANG M H, KIM Y S, et al. High-pressure polyol synthesis of ultrathin silver nanowires: Electrical and optical properties[J]. *APL Materials*, 2013, 1(4):042118.

[25] CHEN Z, BALANKURA T, FICHTHORN K A, et al. Revisiting the polyol synthesis of silver nanostructures: role of chloride in nanocube formation [J]. *ACS Nano.*, 2019(13):1849-1860.

[26] KOCZKUR K M, MOURDIKODIS S, POLAVARAPU L, et al. Polyvinylpyrrolidone(PVP) in nanoparticle synthesis[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(41):17883-17905.

[27] ZENG X, ZHOU B, GAO Y, et al. Structural dependence of silver nanowires on polyvinyl pyrrolidone (PVP) chain length[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(49):495601.

[28] ZHU J J, KAN C X, WAN J G, et al. High-yield synthesis of uniform ag nanowires with high aspect ratios by introducing the long-chain pvp in an improved polyol process [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2011:1-7.

[29] DING H, ZHANG Y, YANG G, et al. Large scale preparation of silver nanowires with different diameters by a one-pot method and their application in transparent conducting films [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(10):8096-8102.

[30] SIM H, KIM C, BOK S, et al. Five-minute synthesis of silver nanowires and their roll-to-roll processing for large-area organic light emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2018(10):12087-12092.

[31] LIU Y, CHEN Y, SHI R, et al. High-yield and rapid synthesis of ultrathin silver nanowires for low-haze transparent conductors[J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(9):4891-5.

[32] HE W, YE C. Flexible transparent conductive films on the basis of ag nanowires: design and applications: a review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(6):581-588.