

铜纳米线的合成、优化及其透明电极的应用

王 晓, 王冉冉, 施良晶, 孙 静

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 随着光伏产业、平板显示技术的发展, 市场对于透明导电材料的需求量迅速增加。传统的透明导电材料氧化铟锡(ITO)面临着资源不足、脆性大的问题, 无法满足市场需求。铜纳米线透明电极导电性好、成本低、柔性好, 是一种有潜力的新一代透明导电材料。近年来, 铜纳米线的合成及其在透明导电领域的应用引起了研究人员的关注, 并取得显著的进展。本文从铜纳米线的合成方法、合成机理, 铜纳米线透明电极的制备方法及后处理手段, 铜纳米线透明电极在光伏器件、电加热元件、柔性可穿戴器件中的应用等方面的研究进展进行了阐述。并对铜纳米线研究及应用前景进行了展望。

关 键 词: 铜纳米线; 透明电极; 可控合成; 后处理; 光伏器件; 电加热元件; 柔性可穿戴; 综述

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Synthesis, Optimization of Cu Nanowires and Application of Its Transparent Electrodes

WANG Xiao, WANG Ran-Ran, SHI Liang-Jing, SUN Jing

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: As the continuous development of the photovoltaic industry and the flat panel display devices, the demand for transparent electrodes is increasing rapidly. The most commonly used transparent conductive material, ITO, was criticized for its brittleness, which limited its application in the up-and-coming market. Cu nanowire transparent electrodes acts as promising candidate for the new generation of transparent electrodes due to their superior conductivity, low cost, easy accessibility and high flexibility. The synthesis of Cu nanowires and their application in transparent electrodes has drawn lots of attention. Progresses have been made in recent years. A comprehensive elaboration of the controllable synthesis of Cu nanowires through liquid synthesis methods and the mechanism behind them, the fabrication and post-treatment methods of Cu nanowire electrodes, the application of Cu nanowire electrodes in photovoltaic devices, transparent heaters and flexible devices are given. The trends of Cu nanowire electrodes is proposed.

Key words: Cu nanowires; transparent electrodes; controllable synthesis; post-treatment; photovoltaic devices; heaters; flexible and wearable devices; review

随着智能家电、各类自助终端、大尺寸液晶电视和触摸屏器件已经成为了生活中不可或缺的部分。视、平板电脑、智能手机的蓬勃发展, 平板显示器作为平板显示器和触摸屏器件的重要组成元件, 透

收稿日期: 2018-05-25; 收到修改稿日期: 2018-07-24

基金项目: 上海科技启明星计划; 中国科学院青年创新促进会项目(2014226); 上海市重点基础研究计划(16JC1402300); 国家重点研发计划(2016YFA0203000); 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室基金

Shanghai Science and Technology Star Project; Youth Innovation Promotion Association CAS (2014226); Shanghai Key Basic Research Project (16JC1402300); Major State Research Development Program of China (2016YFA0203000); The State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure Director Fund

作者简介: 王 晓(1990-), 女, 助理研究员. E-mail: wangxiao@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 王冉冉, 副研究员. E-mail: wangranran@mail.sic.ac.cn; 孙 静, 研究员. E-mail: jingsun@mail.sic.ac.cn

明电极的市场需求量增加, 科研价值提高。此外, 透明电极也是新型能量转换器件如柔性太阳能电池、透明电加热器件、柔性可穿戴器件等的重要组成部分^[1-3]。随着传统技术产业链扩大和新技术发展, 市场对于透明导电材料的需求量水涨船高。目前, 市场上使用最为广泛的透明导电材料为氧化铟锡 (ITO)。作为传统的透明导电材料, ITO 经过了 70 多年的研究和优化, 具有制备工艺成熟, 光透过率高 ($\geq 90\%$), 导电性好(面电阻约为 $10\sim 20 \Omega/\square$), 稳定性优异的优势, 受到了各大厂商的青睐。然而, 随着金属铟的储量下降, ITO 的成本升高^[4-5], 难以满足市场对于低成本透明电极的需求。此外, 作为一种陶瓷材料, ITO 的脆性也限制了其在柔性电子器件中的应用。现有材料不能够满足未来需求的困境促使研究人员进一步开发价格低廉、导电性好、光透过率高、稳定性好的新型透明材料来替代 ITO。

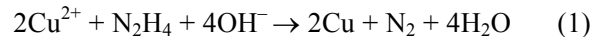
在有潜力替代 ITO 的透明导电材料中, 碳纳米材料如碳纳米管、石墨烯等具有机械性能优异、储量丰富、成本低的优势受到了广泛关注^[5-6]。但碳纳米材料片层间, 或纳米管间较高的接触电阻限制了电极整体性能的提升, 对其应用产生了不利的影响。相比于碳纳米材料, 金属纳米线不仅具有电导率高、机械性能好、易制备、储量丰富的优势, 而且纳米线之间易形成有效电接触, 降低结电阻, 因此更易获得具有高导电性的透明电极, 是 ITO 替代材料的有力竞争者之一。银纳米线具有优异的本征导电性、导热性和延展性, 出色的稳定性, 被认为是非常有希望替代 ITO 的透明导电材料之一^[7]。但是, 金属银的高成本(与 ITO 价格相当, 约 $\$500/\text{kg}$)和 low 储量的问题限制了其广泛应用。铜与银导电性类似, 但资源储量接近于其的 1000 倍, 价格远远低于银(约为 $1/100$)^[8]。此外, 铜纳米线制备方法简单、导电性好, 在构建低成本透明电极中具有重要价值。本文针对铜纳米线的可控合成、铜纳米线透明电极的制备、优化及其在器件中应用的研究现状加以阐述。

1 铜纳米线的可控合成

高质量铜纳米线(结晶性好、长径比高、伴生颗粒少、尺寸分布均匀)的可控合成是制备高性能铜纳米线透明电极的基础。在诸多合成方法中, 液相还原法利用水相或者有机相反应体系中导向剂分子的选择性吸附实现纳米晶各向异性生长, 具有成本低、易放大、操作简单、可控性高的优势^[9-10], 受到研究人员的广泛关注。

1.1 铜纳米线的水相体系合成

2005 年, Zeng 等^[11]首次通过水热合成方法, 得到了高质量的铜纳米线。该反应采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作为铜源, 在 NaOH 形成的强碱性环境中, 采用水合肼还原二价铜离子(式(1))得到铜纳米晶。反应采用 EDA 作为结构导向剂, 利用其在特定晶面的选择性吸附作用调控晶面生长速率, 实现纳米晶各向异性生长。通过该方法得到的纳米线具有单晶结构, 且晶格完整度良好。纳米线直径范围为 $60\sim 160 \text{ nm}$, 长度超过 $40 \mu\text{m}$, 长径比高于 350。



在这一方法的基础上, Wiley 等^[12]研究发现 Cu_2O 纳米颗粒作为籽晶, 在纳米线的生长过程中起到了十分重要的作用, 纳米线以 Cu_2O 纳米颗粒为籽晶进行生长, 颗粒的尺寸和数量与纳米线形貌密切相关。但是籽晶颗粒作为纳米线端头与纳米线共存于产物中, 且其尺寸远大于纳米线直径(几百纳米至上千纳米), 难以通过简单的清洗过程去除^[13]。这些颗粒的存在会对电极的光透过性质和导电能力造成不利的影响。此外, 在水相体系中合成的纳米线还存在易氧化、分散性差的不足, 需进一步优化。

1.2 铜纳米线的有机相体系合成

为了解决上述问题, 研究人员进一步发展了铜纳米线有机相体系合成方法。利用更为缓和的有机还原剂、可以有效调控反应速率, 提高纳米线的结晶性; 通过降低体系中溶解氧的含量, 防止纳米线在高温生长过程中发生氧化。此外, 吸附在纳米线表面的有机溶剂分子间空间位阻作用可有效防止纳米线团聚, 所得到的铜纳米线在结晶性、稳定性、长径比、分散性上均得到了显著优化。

Zhang 等^[14]发展了一种通过有机胺体系合成铜纳米线的方法。采用十六烷基胺(HDA)作为反应溶剂和还原剂, 乙酰丙酮铜($\text{Cu}(\text{acac})_2$)作为金属源, 利用双亲分子十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)与 HDA 形成管状液晶通道。铜离子在络合作用下进入通道中, 被 Pt 纳米颗粒催化还原。铜纳米颗粒沿管道方向生长得到铜纳米线(图 1)。利用该方法得到的纳米线直径约 78 nm , 长度从十几微米到百微米不等。纳米线具有单晶结构, 沿 $\langle 011 \rangle$ 方向生长。利用纳米线制备的透明电极具有良好的光透过性质和导电性, 其导电优值约为 93。

此外, Peng 等^[15]发展了一种基于油胺体系的铜纳米线合成方法。该方法中采用 CuCl_2 作为铜源, 利用 Cl^- 的络合作用实现铜纳米线的各向异性生长。在合成过程中, 研究人员将 CuCl_2 , $\text{Ni}(\text{acac})_2$, 油胺混合并在一定条件下保温得到铜纳米线。产物平均直径

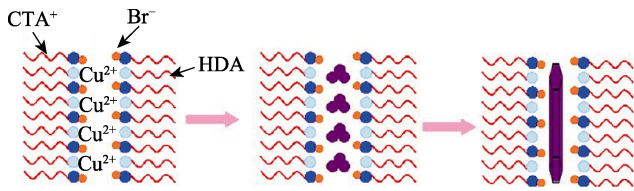


图 1 液晶结构介质中铜纳米线形成机制示意图^[14]
 Fig. 1 Formation of Cu nanowires directed by liquid-crystalline structure of the medium^[14]

约 16.2 nm, 长度约 40 μm, 纳米线长径比达到 2500。
 相比于水相合成方法, 有机相合成方法得到的铜纳米线具有更高的长径比, 端头无多余颗粒, 纳米线表面有有机物包覆, 具有良好的抗氧化性和分散性, 可均匀分散于液相分散介质中, 为后续保存和应用提供了便利, 是实现铜纳米线规模化生产的重要手段。

1.3 铜纳米线的可控合成与优化

纳米线的直径对其导电能力、光散射性质有显

著的影响, 进而影响铜纳米线透明电极及相关器件性能。如何实现对于铜纳米线直径的调控, 对于实现器件优化至关重要。此外, 铜纳米线易氧化的问题在一定程度上限制了其应用。如何通过优化合成工艺, 调控纳米线表面状态, 提高其抗氧化能力, 也是实现铜纳米线应用中需要解决的重要问题。

Wang 等^[16]研究发现, 在有机相合成体系中, 卤素离子可通过与 Cu(I)离子络合调控反应速率和晶面生长速率, 实现铜纳米晶各向异性生长, 因而对产物形貌有重要影响。通过调控反应体系中卤素离子的种类和浓度, 可以实现不同直径铜纳米线的可控合成(见表 1)。当使用与 Cu(I)络合能力较弱的 Br⁻时, 纳米线直径约 90 nm, 而相同浓度下, 使用络合能力较强的 Cl⁻可将产物纳米线直径减小至约 65 nm, 进一步提高 Cl⁻浓度, 纳米线直径逐渐降低至 20 nm (如图 2)。随着纳米线直径的减小, 纳米线表面等离

表 1 常见铜纳米线合成方法
 Table 1 Summary of representative synthetic methods of Cu nanowires

Solvent	Reducing agent	Capping agent	Cu precursor	Average diameter/nm	Average length	Ref.
DI water	H ₃ PO ₃	Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)	CuSO ₄ ·5H ₂ O	~85	Tens of micrometers	[17]
DI water	Hydrazine hydrate	Ethylenediamine	Cu(NO ₃) ₂	35–70	20–80 μm	[11-13, 18]
DI water	Ascorbic Acid	PVP	Cu(NO ₃) ₂	~50	>10 μm	[19]
DI water	Glucose	HDA	CuCl ₂ ·2H ₂ O	24±4	Tens to hundreds micrometers	[20]
DI water	Glucose	Oleic acid, Oleylamine	CuCl ₂	~45	60–90 μm	[9]
1-hexadecylamine (HDA)	1-Hexadecylamine (HDA)	Hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)	Cu(acac) ₂	~78	Tens to hundreds micrometers	[14]
Oleylamine	Oleylamine	Oleylamine	CuCl	~63	10–30 μm	[10]
Oleylamine	Oleylamine	Oleylamine	CuBr ₂ /CuCl ₂	16.2–90.0	20–40 μm	[15-16]
Oleylamine	Tris(trimethylsilyl) silane	Oleylamine	CuCl ₂	~16.1	~17 μm	[21]

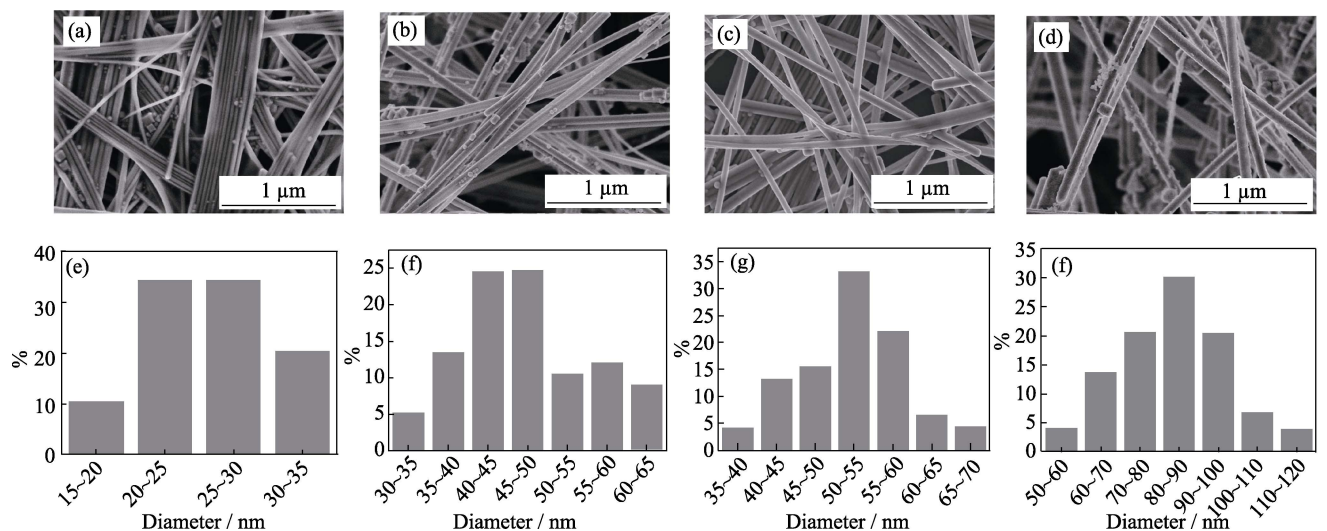


图 2 不同合成条件下所得到铜纳米线的微观形貌及直径分布^[16]

Fig. 2 SEM images and diameter distribution of Cu nanowires synthesized by using different halide ions^[16]
 (a, e) 2.6 mmol Cl⁻; (b, f) 2.0 mmol Cl⁻; (c, g) 1.6 mmol Cl⁻; (d, h) 1.6 mmol Br⁻

激元共振 (LSPR) 峰发生蓝移, 电极雾度下降。这一结果为基于铜纳米线透明电极的器件设计和性能优化提供了基础。

为了提高铜纳米线抗氧化能力, Wiley 等^[22]利用化学沉积的方法在铜纳米线表面沉积镍原子层, 合成铜镍双金属纳米线。纳米线电极在高温高湿 (85°C, 85% RH) 条件下稳定性优异, 电极电阻在 30 d 内几乎不发生改变。但由于镍原子在铜纳米线的表面以多晶的方式生长, 纳米线表面粗糙, 对电极性能不利。为了解决这一问题, Wang 等^[23]通过“共沉积方法”制备铜镍双金属纳米线。通过向铜纳米线合成体系中加入乙酰丙酮镍, 实现铜、镍元素在铜纳米线表面的均匀共沉积, 得到镍元素含量可调, 表面光滑的铜镍双金属纳米线(图 3)。利用乙酰丙酮银替代乙酰丙酮镍作为金属源, 可进一步获得铜银双金属纳米线。双金属纳米线透明电极导电优值 (FoM) 可达 125(铜银双金属纳米线)和 46(铜镍双金属纳米线), 能够满足多种应用领域需求。电极在高温和高湿环境下具有优异的稳定性, 为其实际应用奠定了基础。

2 铜纳米线透明电极

2.1 铜纳米线透明电极制备方法

铜纳米线电极的制备过程对于其性能具有重要的影响, 理想的电极制备过程应当能够满足成本低、电极均匀程度高、可大规模生产、适合多种衬底等要求。目前, 在金属纳米线电极制备中常用的方法包括真空抽滤后转移^[7, 14-15, 24]、旋涂^[25-26]、喷墨打印^[27-28]、喷涂^[29-31]、梅耶棒涂覆^[13, 32]、滴涂^[33]以及卷对卷工艺^[34]等。

真空抽滤后转移是最为常用的一种电极制备方法。将铜纳米线均匀分散在液相分散介质中, 通过真空抽滤的方法在滤膜表面形成纳米线网络并将其转移至衬底上, 即可得到均匀的纳米线电极(图 4(a))。通过调节分散液中纳米线浓度, 可有效调控电极厚度。通过真空抽滤法制备的透明电极具有纳米线分布均匀、电极导电性高的优势, 因此被广泛应用于实验室电极制备过程。Won 等^[38]利用该方法制备得到铜纳米线电极在 88% 光透过率条件下电阻约 $20 \Omega/\square$, 其导电优值 ($\text{FoM} = \sigma_{\text{dc}}/\sigma_{\text{op}}$, 如式(2), 其中 T 为电

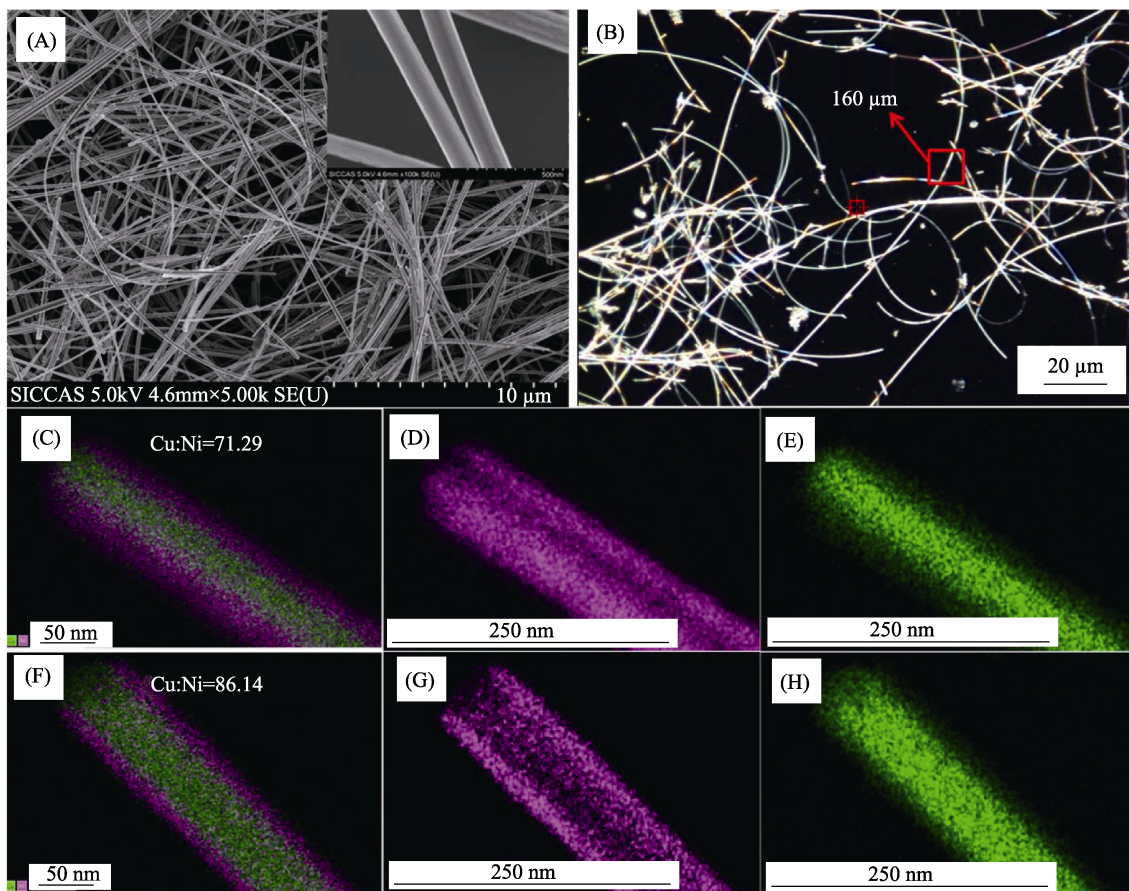


图 3 (A)铜镍双金属纳米线的 SEM 照片, 插图为纳米线的高分辨 SEM 照片; (B)铜镍双金属纳米线的暗场光学显微镜照片; (C)~(H)不同 Ni 含量条件下铜镍双金属纳米线的元素分布^[23]

Fig. 3 (A) SEM image of Cu-Ni NWs with inset showing high resolution SEM image of Cu-Ni NWs; (B) Dark field optical microscopy images of Cu-Ni NWs; (C-H) The distribution of Cu and Ni elements of Cu-Ni NWs with different contents of nickel^[23]

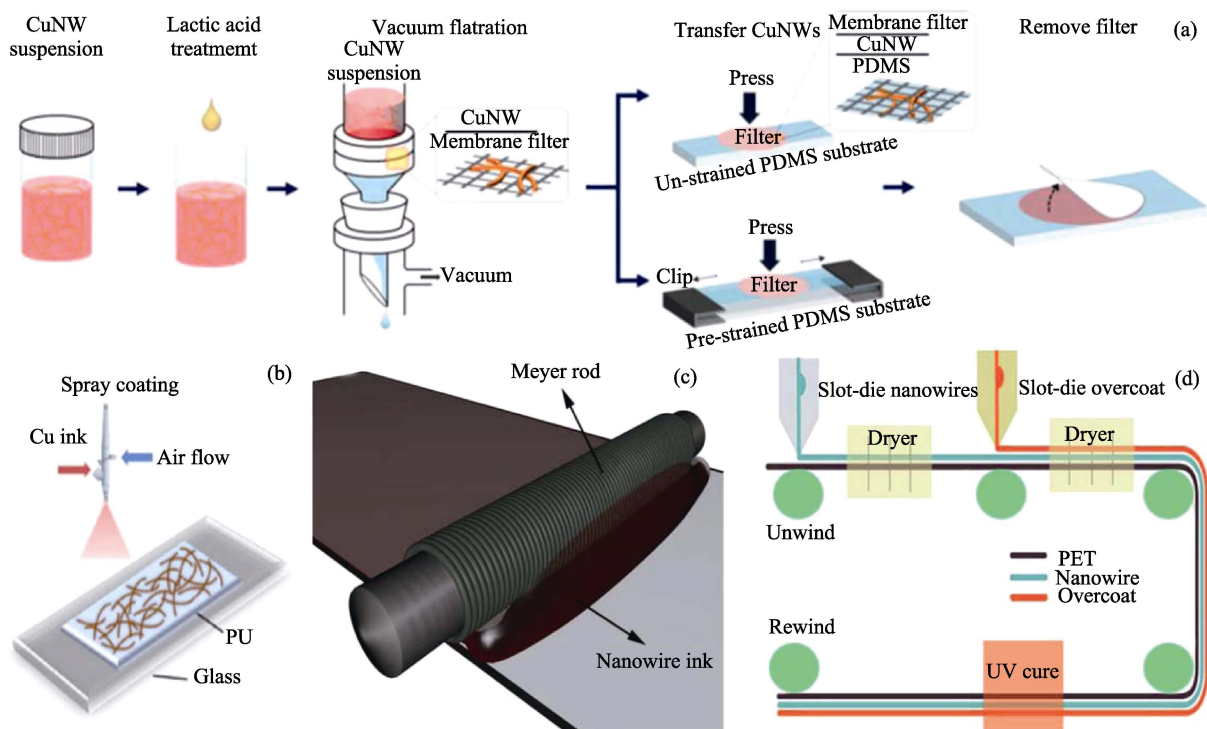


图 4 真空抽滤后转移法(a)^[35]、喷涂法(b)^[36]、梅耶棒涂覆法(c)^[37]和卷对卷涂覆法(d)^[37]制备纳米线电极示意图
 Fig. 4 Schematic diagram of the vacuum transfer method (a)^[35], the spray-coating method (b)^[36], the meyer rod coating method (c)^[37], and the roll-to-roll coating method (d)^[37]

极光透过率, R_s 为电极面电阻)可达 142.8。由于电极尺寸受到过滤装置和滤膜大小的限制, 难以实现大规模制备。

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

与之相比, 喷涂、梅耶棒涂覆法和卷对卷工艺操作更为简单, 也更加适合大规模制备。其中, 喷涂法通过将雾化的纳米线分散液均匀喷在衬底表面, 蒸发溶剂获得铜纳米线电极(图 4(b))。Ding 等^[36]通过该方法制备了铜纳米线透明电极, 电极在 78%光透过率条件下面电阻约 $22.1 \Omega/\square$, 其导电优值约 71。梅耶棒涂覆法则利用梅耶棒的运动实现分散液在衬底上的均匀铺展(图 4(c))。Ye 等^[18]通过该方法得到铜纳米线透明电极, 电极光透过率约 89%时, 电阻约 $42 \Omega/\square$, 导电优值约 75。卷对卷工艺通过涂布喷头将纳米线分散液涂覆在柔性衬底上, 并通过辊轮带动衬底形成连续的大面积膜(图 4(d))。

上述方法操作简单, 成本低, 但得到的纳米线网络通常为无序网络。研究人员利用 Langmuir-Blodgett 组装机改进梅耶棒涂覆工艺, 得到了沿一定取向排布的纳米线网络^[39-41]。但是这种方法通常要求纳米线呈棒状刚性结构, 适用于长径比相对较低的纳米线, 对于高长径比的金属纳米线效果不佳。

喷墨打印^[27]和直接书写^[42]法是制备图案化纳

米线电路的重要手段, 利用喷头沿一定的图案将雾化的纳米线分散液喷到衬底上, 或将纳米线分散液作为墨水, 通过圆珠笔头进行书写, 形成纳米线网络电路。但是由于纳米线间容易发生团聚堵塞喷头, 因此需要进一步优化。

2.2 铜纳米线透明电极后处理工艺

由于铜纳米线合成过程中需要使用有机还原剂和有机结构导向剂, 因此铜纳米线表面通常存在有机物残余。此外, 纳米尺度铜活泼性相对较高, 其表面易形成氧化物层。这些杂质的存在会严重阻碍电极中相邻纳米线间的电子输运, 需要经过后处理过程来实现纳米线搭接点处的有效电学、力学接触, 降低电极电阻, 提高电极机械变形稳定性。目前常用的后处理方法可分为热处理^[13-14, 22, 43-47]、等离子体处理^[48]和化学后处理^[38, 49-51]等。

热处理方法主要通过高温加热、电加热或者光热的手段实现纳米线间融合。目前最常用的热处理方法为还原气氛退火法^[14, 22-23]。将制备得到的铜纳米线网络在还原气氛下(如氢气气氛或氩氢混合气氛)加热至约 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 并保温一段时间, 即可使电极电阻由约 $10^6 \Omega/\square$ 下降至 $50 \Omega/\square$ 以内。通过该方法得到的铜纳米线透明电极导电性优异。但该方法通常需要高温和氢气气氛, 危险性高、能耗高, 不利于大规模生产。此外, 该方法中衬底和纳米线同时

受热, 容易造成衬底的破坏, 难以应用于柔性电极制备。

为了解决上述问题, 研究人员提出通过光热或焦耳热的方式, 分别利用纳米线搭接点处的等离子共振激元的“热点”效应^[44-45]和搭接点电阻较高^[46]的特性, 产生局部高温, 在不影响衬底的条件下实现有机物的去除和纳米线的融合。Ko 等^[45]利用激光照射铜纳米线网络, 将其电阻由约 $10^6 \Omega/\square$ 降低至约 $20 \Omega/\square$ 。但由于处理过程所需激光能量高, 光斑小, 对于大面积电极的处理效率偏低。Yang 等^[46]利用焦耳热焊接的方法实现了银纳米线透明电极的后处理, 在 10 s 内将电极电阻降低 1~3 个数量级。与激光后处理方法相比, 焦耳热方法几乎不受到设备大小限制, 能够在短时间内实现大范围纳米线焊接, 在大面积电极制备中具有一定优势^[46-47], 但是, 目前这一方法在铜纳米线透明电极中的应用还有待进一步研究。

等离子体处理也是铜纳米线电极后处理的有效手段之一。Wang 等^[48]通过氢气等离子体对铜纳米线网络进行后处理, 在 1 min 时间内使得电极导电性达到高温退火处理的水平。氢等离子体能够分解纳米线表面有机物并还原氧化层, 使得铜纳米线之间发生有效的电学和力学接触。基于该方法制备的

纳米线柔性电极在拉伸过程中保持了良好的稳定性(如图 5)。该方法具有低成本、快速、对衬底无破坏的优势, 适合于柔性透明电极的制备。但对于危险性气体和特定试验设备的使用限制了其大规模应用。

化学后处理方法主要通过室温下的化学反应实现纳米线表面杂质的去除和相邻纳米线的焊接。Won 等^[38]通过使用乳酸与铜纳米线分散液混合, 利用乳酸提供的氢离子与铜纳米线表面氧化层发生反应将其去除。由于纳米线表面的 HDA(残余有机物)主要吸附在氧化层表面, 氧化层的去除可间接促进有机分子的去除。表面清洁的纳米线在接触点处形成了导电通路, 使得电极具有良好的导电性能。虽然酸清洗方法可以有效提高纳米线电极导电能力, 但是由于残余氢离子对纳米线具有一定破坏作用, 使纳米线表面活性位点暴露出来, 极易发生氧化, 通常需要采取沉积保护层等手段对纳米线进行保护, 提高了后处理过程的成本和工艺复杂性。

为了进一步简化后处理工艺, Wang 等^[52]利用硝酸银和柠檬酸的水溶液对铜纳米线电极进行后处理。利用溶液中氢离子的刻蚀作用实现纳米线表面有机物和氧化层去除, 通过银颗粒沉积实现纳米线间有效电学和力学接触。电极具有良好导电性, 导电优值(FoM)可达 67.5, 与经退火工艺得到的铜纳

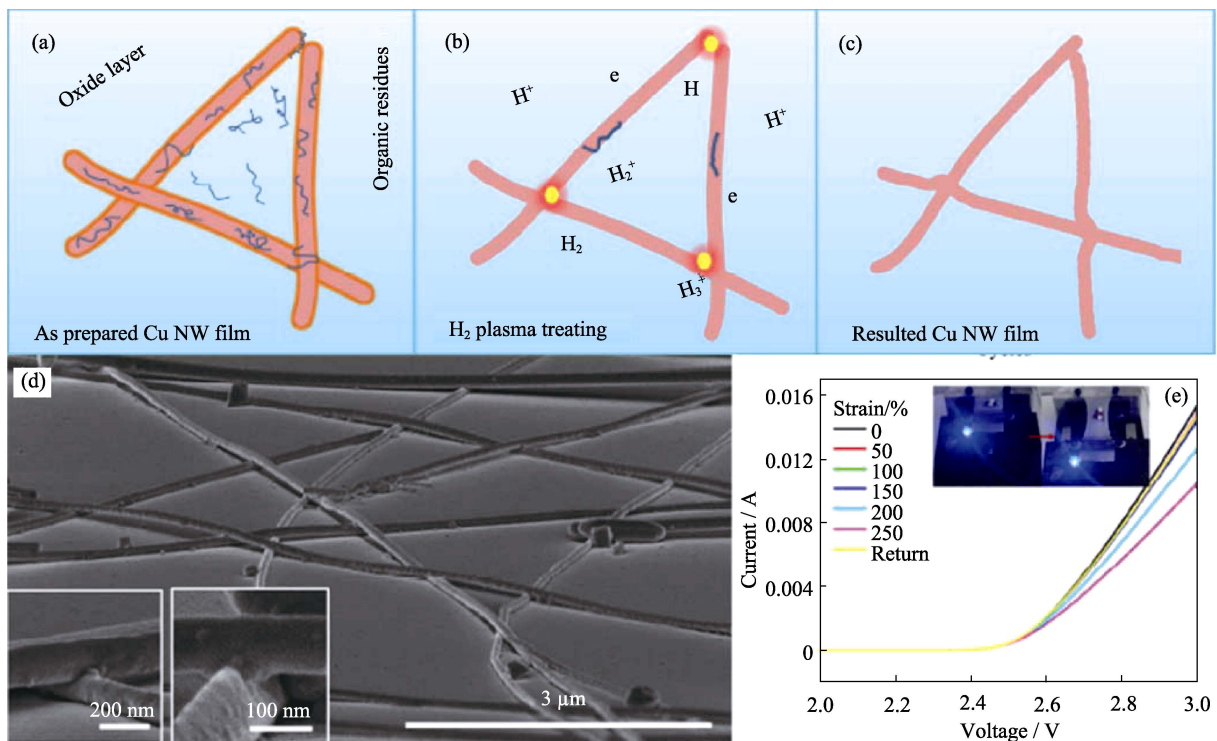


图 5 (a)~(c)等离子体后处理方法示意图; (d)经等离子体处理后相邻纳米线搭接点微观形貌; (e)基于等离子体后处理柔性导体的电路在拉伸回复条件下稳定性^[48]

Fig. 5 (a-c) Schematic diagram of the experimental setup of a typical plasma treatment process; (d) SEM image of the nanowire junction after plasma treatment; (e) Current-voltage measurement of LED lamps connected by stretchable Cu NW conductors at various strains. Insets are digital photos of the whole setup at 0 and 250% strain^[48]

米线电极导电优值(74)接近。此外,银纳米颗粒的钉扎作用保证电极在拉伸变形下保持良好的导电能力(在 150% 拉伸应变下,电极电阻变化小于 30%)。电极同时具有良好的电稳定性,在连续施加 0.5 V 偏压 24 h 内,电极电阻变化小于 5%,优于退火处理和酸处理电极。部分银纳米颗粒沉积在铜纳米线表面,对于铜纳米线起到了保护作用,使得电极在高温等极端条件下稳定性优异(经 80℃ 保温 8000 min 后,电极电阻变化小于 30%,远小于退火处理电极~150%)。该方法具有室温操作、处理效率高、成本低和无需特殊气氛的优势,在大面积铜纳米线透明电极的制备中具有明显的优势。

3 铜纳米线透明电极应用

3.1 基于铜纳米线透明电极的光伏器件

目前,有机太阳能电池的光电转换效率已达到 11.1%,成为硅基太阳能电池的重要竞争者之一。但是基于 ITO 的有机太阳能电池成本约 \$1 m⁻²,与化石燃料相比缺乏竞争力。降低有机太阳能电池的手段之一为使用成本更低的透明电极替代 ITO。铜储量高,成本低,铜纳米线透明电极具有高导电性和光透过率,是构建低成本、高性能的有机太阳能电池的理想材料之一。

Wang 等^[48]将等离子体和退火处理的铜纳米线电极应用于柔性薄膜太阳能电池中,获得了光电转换效率为 2.67% 的太阳能电池,虽然该性能略逊色于相同工艺条件制备的基于 ITO 的太阳能电池(3.5%),但电极在机械变形条件下仍可以保持良好的稳定性,这是 ITO 所无法达到的。为了提高电极均匀性,Zhai 等^[53]将 TiO₂ 溶液旋涂在铜纳米线电极表面,获得了同时具有高导电能力、高光透过率的铜纳米线电极,并利用原位聚合转移的手段有效降低了铜纳米线透明电极的表面粗糙度。利用该方法制备得到的正式和反式有机太阳能电池,光电转换效率分别为 2.71% 和 3.11%,优于商用 ITO/PET。此外,电池在反复弯折条件下保持良好的性能,在曲率半径为 3 mm 的条件下 500 次循环弯折后光电转换效率仍保持 90%,而基于 ITO/PET 的电池弯折 20 次即发生失效(图 6)。这一研究结果为柔性光伏器件的开发应用提供了新的研究思路。Zhai 等^[54]进一步利用铜纳米线透明电极作为电池的顶电极和底电极,构建基于全铜纳米线透明电极的半透明有机太阳能电池,在电池平均光透过率为 42% 时,1.5 AM 光强下两面照射光电转换效率分别为

1.97% 和 1.85%,有望应用在建筑外墙、屋顶、窗户等处。此外,Zhai 等^[55]通过对铜纳米线表面进行氧化,构建 Cu NW-Cu₂O 半导体-液结太阳能电池,通过 Cu NW-Cu₂O 结构实现光生载流子的产生和运输,获得了光电转换效率约 1.92% 的太阳能电池。

综上所述,铜纳米线透明电极是构建低成本、高效柔性有机太阳能电池的重要手段。如何通过结构设计,提高铜纳米线电极的均匀性,降低表面粗糙度,是实现基于铜纳米线透明电极的光伏器件性能进一步优化的重点。

3.2 基于铜纳米线透明电极的电加热器件

在电流通过导体过程中会由于焦耳热的现象导致导体温度上升。调节通过透明电极的电流大小对产生的焦耳热加以调控,进而控制导体温度,可实现可控的电致加热。透明的电致加热电极可以应用于车窗除霜、太空飞行器、人体热疗等方面^[56],具有重要的意义。研究人员利用热导性优异的石墨烯(热导率约 4840~5300 W/mK),碳纳米管(热导率约 3500 W/mK)制备了柔性电热元件,可实现均匀的温度分布和快速升温^[57-58]。影响电致加热元件性能的主要因素之一为电极导电性能。相比于碳材料,金属纳米线透明电极导电性更优,使得其在较低的电压输入下可得到相对更高的温度。文献^[59-60]利用银纳米线电极($T \sim 90\%$, $R_s \sim 33 \Omega/\square$)构建了透明电加热元件,获得了相对于碳纳米管更高的加热效率(2℃/s)。为了进一步降低器件成本,Zhai 等^[61]利用疏水性聚合物如 PMMA、PA 和 PDMS 作为衬底制备了具有高导电能力的铜纳米线透明电极(透过率 84%,电阻约 17 Ω/\square)。在 5 V 电压作用下,30 s 内即可将电极加热至 120℃,加热效率高达 4℃/s。在反复弯曲 10⁴ 次条件下,电极电加热性能保持稳定(图 7)。这一研究结果证明了铜纳米线基透明电极在柔性可穿戴电加热器件中的应用潜力。

3.3 基于铜纳米线透明电极的柔性可穿戴器件

随着电子器件向着轻薄化、柔性化及可穿戴化的方向发展,对于透明电极的柔性提出了更为苛刻的要求,要求电极具有良好的柔性、可弯折性甚至一定程度的可延展性。与 ITO 相比,金属纳米线最大的优势在于其柔性。通过将铜纳米线网络与柔性衬底(如 PET,硅胶,聚丙烯酸酯, Eco-Flex)等复合,研究人员得到了在反复弯折或拉伸条件下保持良好导电能力的透明电极^[62-63]。Wang 等^[64]通过一种准原位聚合的方法制备了基于铜纳米线网络的可拉伸电极,在拉伸至 100% 过程中,电阻变化小于 10%。为柔性导体的制备提供了可能。

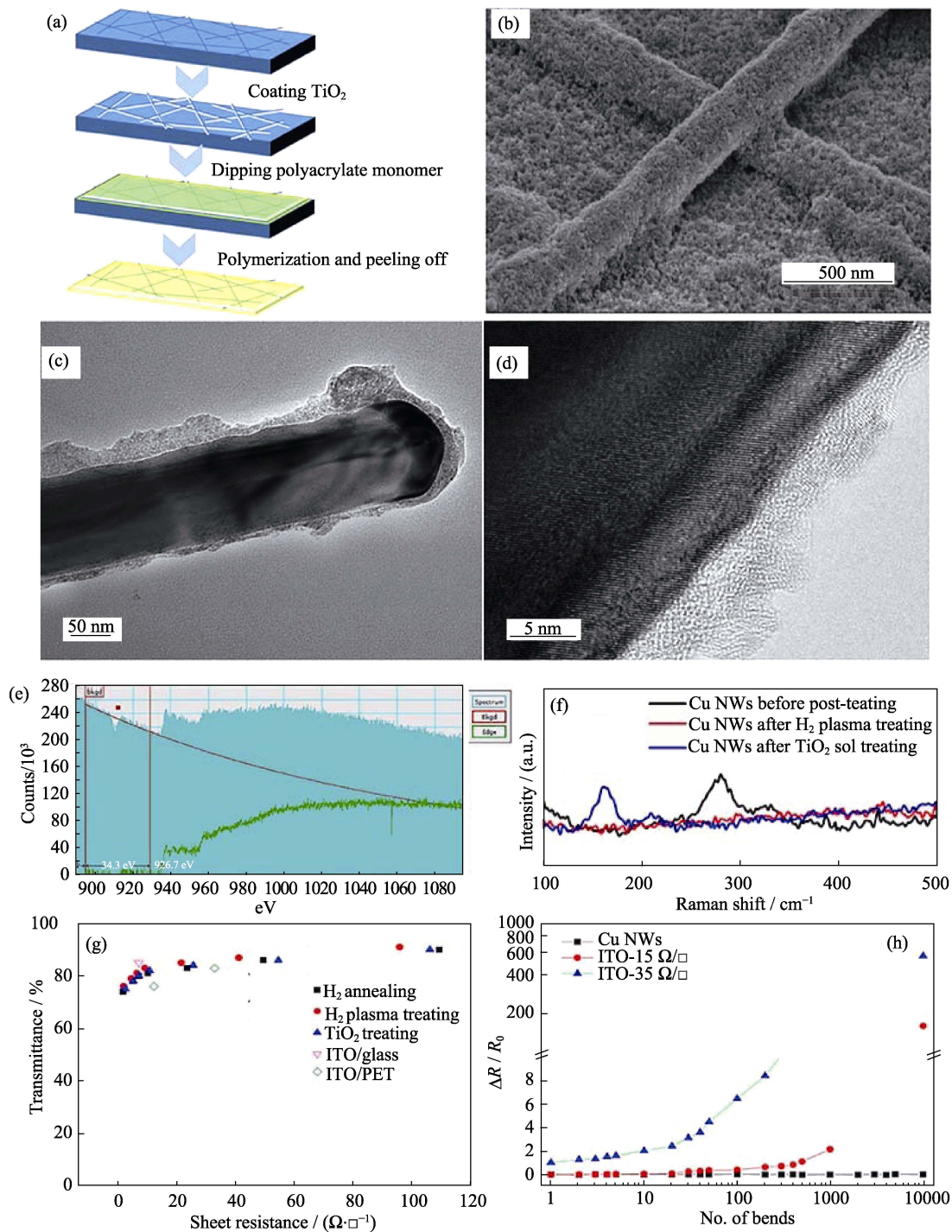


图 6 Cu NWs/PA 电极的制备流程示意图(a); TiO_2 处理后的铜纳米线的 SEM(b), TEM(c), HRTEM(d)照片和 EELS (e)图谱; 处理前、 H_2 plasma 处理以及 TiO_2 处理后的铜纳米线薄膜拉曼图谱(f); H_2 热处理、 H_2 plasma 处理以及 TiO_2 处理所得 Cu NWs 透明导电薄膜的透过率-方阻(g); 通过原位聚合转移后得到的 Cu NWs/PA 电极和商用的 ITO/PET 在弯曲 10^4 次测试中电阻变化情况(h)^[53]

Fig. 6 Schematic diagram (a) of the preparation procedure of Cu NWs/PA electrode. SEM (b), TEM (c), HRTEM (d) and EELS spectra (e) of the Cu NWs film after TiO_2 nanoparticle sol treatment. Raman spectra (f) of Cu NWs before post-treatment, after H_2 plasma treatment and TiO_2 nanoparticle sol treatment. Plot of the transmittance (at a wavelength of 550 nm) with respect to the sheet resistance (g) for films of Cu NWs with H_2 annealing, H_2 plasma treatment and TiO_2 nanoparticle sol treatment. Sheet resistance variation (h) of the commercial ITO/PET and Cu NWs/PA electrodes during the bending test of 10^4 cycles^[53]

3.4 基于铜纳米线透明电极的其它应用

除了良好的导电性、优异的柔性、良好的光透过性能之外,铜纳米线同样还具有许多特殊的性能,

如表面等离子体共振效应、催化性能等。基于铜纳米线这些特殊性质,研究人员进一步将铜纳米线网络应用于拉曼检测和催化等领域^[65-66],同样取得了

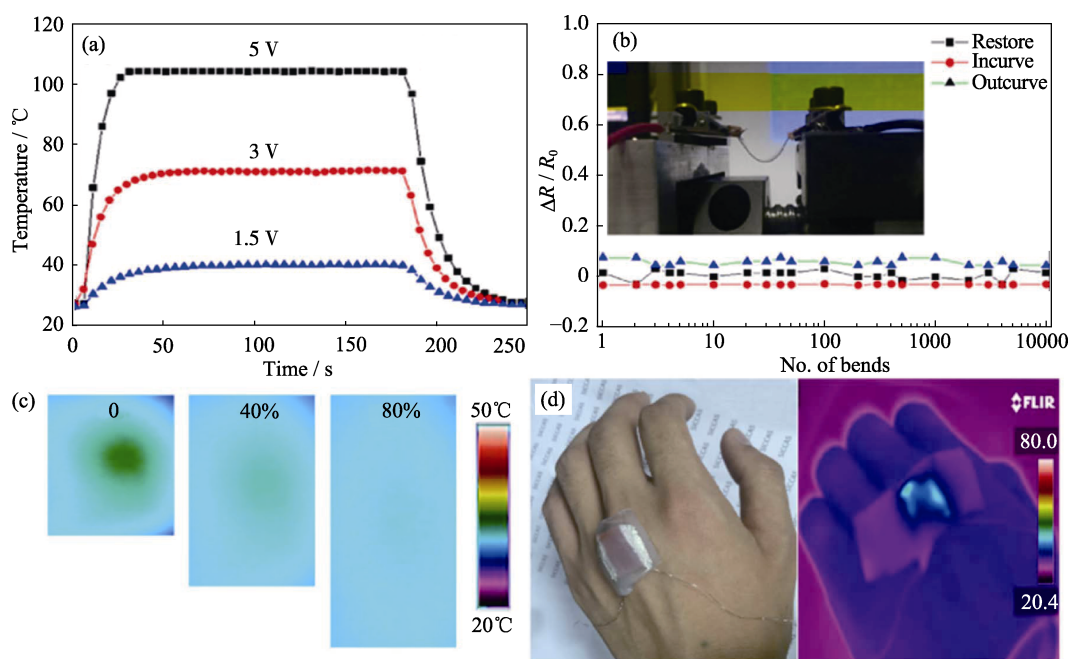


图 7 (a) PET 衬底上 Cu 纳米线电极在不同电压条件下温度随时间变化曲线; (b) PET/Cu NW/PMMA 电极机械变形下电极电阻稳定性; (c)~(d)铜纳米线基可拉伸电加热元件红外照片及示意图^[61]

Fig. 7 (a) Time-dependent temperature curves of Cu NW-1000 on PET films at input voltages of 1.5-5 V under ambient conditions; (b) PET/ITO transparent heaters during 10^4 cycles of bending tests; (c) Infrared photograph and (d) application examples of Cu NW-based stretchable heater^[61]

良好的效果。

Chen 等^[65]利用无电镀的方法在铜纳米线表面形成铜镍或者铜钴壳层, 电极在水氧化分解过程中体现出了良好的电催化活性。相比于 ITO, 这种纳米线电极具有更高的光透过率、柔性和更低的成本, 为太阳能的高效利用奠定了基础。

此外, 铜纳米线由于具有高电子云密度, 因此在入射光作用下能够产生较强表面等离子体共振作用, 不仅可以有效提升太阳能电池活性层的光吸收效率, 而且可以增强处于其中染料分子的拉曼信号, 是制备表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)衬底的理想材料。通过对铜纳米线表面进行修饰, 有望提高其拉曼增强系数^[67]。

4 结束语

铜纳米线的合成及其透明电极是新兴的研究领域, 一维金属纳米材料具有的低成本、易制备、导电性好、柔性好的优势使其在商业化大规模应用中存在巨大的优势。近年来, 研究人员通过不断的研究, 发展了铜纳米线合成的新方法, 电极后处理的新工艺, 提出了铜纳米线电极网络的新构型, 逐步提高了铜纳米线电极的稳定性和电导率, 为在光伏器件、电加热元件、柔性可穿戴器件等领域的应用奠定了基础。但是, 若要实现铜纳米线的商业化

应用, 仍存在诸多问题有待进一步解决:

- 1) 如何在保证铜纳米线长径比、低颗粒含量的基础上放大铜纳米线合成工艺, 实现铜纳米线的大批量制备;
- 2) 如何通过分析铜纳米线表面吸附的有机分子与分散介质的相互作用, 发展适合于铜纳米线的分散和保护方法, 实现高浓度、稳定铜纳米线分散液的配制;
- 3) 如何通过设计并调控铜纳米线网络构型, 在保证铜纳米线透明电极高导电能力和高光透过率的基础上, 提高电极均匀性及其收集和输运电子能力, 实现对基于铜纳米线透明电极的光伏器件的优化。

通过解决上述问题, 一方面可以实现铜纳米线的大规模合成和稳定储存, 另一方面也有望进一步提高铜纳米线透明电极的器件性能, 为铜纳米线及其透明电极的实际应用提供可能。

参考文献:

- [1] CHENG H Y, LUO J, HUANG L Q, *et al.* Preparation of flexible dye-sensitized solar cells based on hierarchical structure ZnO nanosheets. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(5): 507-514.
- [2] ZHANG J, YANG X, DENG H, *et al.* Low-dimensional halide perovskites and their advanced optoelectronic applications. *Nano-Micro Letters*, 2017, **9**(3): 36-1-26.
- [3] GUERRERO A, GARCIA-BELMONTE G. Recent advances to understand morphology stability of organic photovoltaics. *Nano-*

- Micro Letters*, 2016, **9(1)**: 10–16.
- [4] CHEN D, LÜ J G, HUANG J Y, *et al.* Performances of GaN-based LEDs with AZO films as transparent electrodes. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(6)**: 649–652.
- [5] HAN S S, LIU L Y, SHAN Y K, *et al.* Research of graphene/antireflection nanostructure composite transparent conducting films. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(2)**: 197–202.
- [6] HUANG W, ZHU J Y, LI H, *et al.* Preparation and characterization of graphene/carbon nanotube hybrid thin films by drop-coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(2)**: 203–209.
- [7] LEE J, LEE P, LEE H, *et al.* Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel. *Nanoscale*, 2012, **4(20)**: 6408–6414.
- [8] HU L B, WU H, CUI Y. Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes. *MRS Bulletin*, 2011, **36(10)**: 760–765.
- [9] LI S, CHEN Y, HUANG L, *et al.* Large-scale synthesis of well-dispersed copper nanowires in an electric pressure cooker and their application in transparent and conductive networks. *Inorganic Chemistry*, 2014, **53(9)**: 4440–4444.
- [10] YANG H J, HE S Y, TUAN H Y. Self-seeded growth of five-fold twinned copper nanowires: mechanistic study, characterization, and SERS applications. *Langmuir*, 2014, **30(2)**: 602–610.
- [11] CHANG Y, LYE M L, ZENG H C. Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires. *Langmuir*, 2005, **21(9)**: 3746–3748.
- [12] YE S, RATHMELL A R, HA Y C, *et al.* The role of cuprous oxide seeds in the one-pot and seeded syntheses of copper nanowires. *Small*, 2014, **10(9)**: 1771–1778.
- [13] RATHMELL A R, WILEY B J. The synthesis and coating of long, thin copper nanowires to make flexible, transparent conducting films on plastic substrates. *Advanced Materials*, 2011, **23(41)**: 4798–4803.
- [14] ZHANG D, WANG R, WEN M, *et al.* Synthesis of ultralong copper nanowires for high-performance transparent electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(35)**: 14283–14286.
- [15] GUO H, LIN N, CHEN Y, *et al.* Copper nanowires as fully transparent conductive electrodes. *Scientific Reports*, 2013, **3**: 2323–1–8.
- [16] WANG X, WANG R, SHI L, *et al.* Kinetically controlled synthesis of Cu nanowires with tunable diameters and their applications in transparent electrodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(5)**: 1048–1056.
- [17] LIU Z, YANG Y, LIANG J, *et al.* Synthesis of copper nanowires via a complex-surfactant-assisted hydrothermal reduction process. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107(46)**: 12658–12661.
- [18] YE S, RATHMELL A R, STEWART I E, *et al.* A rapid synthesis of high aspect ratio copper nanowires for high-performance transparent conducting films. *Chemical Communications*, 2014, **50(20)**: 2562–2564.
- [19] ZHANG X, ZHANG D, NI X, *et al.* One-step preparation of copper nanorods with rectangular cross sections. *Solid State Communications*, 2006, **139(8)**: 412–414.
- [20] JIN M, HE G, ZHANG H, *et al.* Shape-controlled synthesis of copper nanocrystals in an aqueous solution with glucose as a reducing agent and hexadecylamine as a capping agent. *Angewandte Chemie*, 2011, **50(45)**: 10560–10564.
- [21] CUI F, YU Y, DOU L, *et al.* Synthesis of ultrathin copper nanowires using tris(trimethylsilyl)silane for high-performance and low-haze transparent conductors. *Nano Letters*, 2015, **15(11)**: 7610–7615.
- [22] RATHMELL A R, NGUYEN M, CHI M, *et al.* Synthesis of oxidation-resistant cupronickel nanowires for transparent conducting nanowire networks. *Nano Letters*, 2012, **12(6)**: 3193–3199.
- [23] WANG X, WANG R, SHI L, *et al.* Synthesis of metal/bimetal nanowires and their applications as flexible transparent electrodes. *Small*, 2015, **11(36)**: 4737–4744.
- [24] SOREL S, LYONS P E, DE S, *et al.* The dependence of the optoelectrical properties of silver nanowire networks on nanowire length and diameter. *Nanotechnology*, 2012, **23(18)**: 185201–1–10.
- [25] LAGRANGE M, LANGLEY D P, GIUSTI G, *et al.* Optimization of silver nanowire-based transparent electrodes: effects of density, size and thermal annealing. *Nanoscale*, 2015, **7(41)**: 17410–17423.
- [26] KIM A, WON Y, WOO K, *et al.* All-solution-processed indium-free transparent composite electrodes based on Ag nanowire and metal oxide for thin-film solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24(17)**: 2462–2471.
- [27] FINN D J, LOTYA M, COLEMAN J N. Inkjet printing of silver nanowire networks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(17)**: 9254–9261.
- [28] LU H, LIN J, WU N, *et al.* Inkjet printed silver nanowire network as top electrode for semi-transparent organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 2015, **106(9)**: 093302–1–4.
- [29] BELLEW A T, BELL A P, MCCARTHY E K, *et al.* Programmability of nanowire networks. *Nanoscale*, 2014, **6(16)**: 9632–9639.
- [30] SCARDACI V, COULL R, LYONS P E, *et al.* Spray deposition of highly transparent, low-resistance networks of silver nanowires over large areas. *Small*, 2011, **7(18)**: 2621–2628.
- [31] HAUGER T C, AL-RAFIA S M, BURIK J M. Rolling silver nanowire electrodes: simultaneously addressing adhesion, roughness, and conductivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(23)**: 12663–12671.
- [32] BORCHERT J W, STEWART I E, YE S, *et al.* Effects of length dispersity and film fabrication on the sheet resistance of copper nanowire transparent conductors. *Nanoscale*, 2015, **7(34)**: 14496–14504.
- [33] KOGA H, NOGI M, KOMODA N, *et al.* Uniformly connected conductive networks on cellulose nanofiber paper for transparent paper electronics. *npg Asia Mater.*, 2014, **6(3)**: e93–1–8.
- [34] DENG B, HSU P C, CHEN G, *et al.* Roll-to-roll encapsulation of metal nanowires between graphene and plastic substrate for high-performance flexible transparent electrodes. *Nano Letters*, 2015, **15(6)**: 4206–4213.
- [35] WON Y, KIM A, YANG W, *et al.* A highly stretchable, helical copper nanowire conductor exhibiting a stretchability of 700%. *npg Asia Mater.*, 2014, **6(9)**: e132–e132.
- [36] DING S, JIU J, GAO Y, *et al.* One-step fabrication of stretchable copper nanowire conductors by a fast photonic sintering technique and its application in wearable devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(9)**: 6190–6199.
- [37] YE S, RATHMELL A R, CHEN Z, *et al.* Metal nanowire networks: the next generation of transparent conductors. *Advanced Materials*, 2014, **26(39)**: 6670–6687.
- [38] WON Y, KIM A, LEE D, *et al.* Annealing-free fabrication of highly oxidation-resistive copper nanowire composite conductors for photovoltaics. *npg Asia Materials*, 2014, **6**: e105–1–9.
- [39] TAO A, KIM F, HESS C, *et al.* Langmuir–Blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 2003, **3(9)**: 1229–1233.
- [40] LIU J W, WANG J L, WANG Z H, *et al.* Manipulating nanowire assembly for flexible transparent electrodes. *Angewandte Chemie*, 2014, **53(49)**: 13477–13482.

- [41] KANG S, KIM T, CHO S, *et al.* Capillary printing of highly aligned silver nanowire transparent electrodes for high-performance optoelectronic devices. *Nano Letters*, 2015, **15**(12): 7933–7942.
- [42] JASON N N, SHEN W, CHENG W. Copper nanowires as conductive ink for low-cost draw-on electronics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(30): 16760–16766.
- [43] GARNETT E C, CAI W, CHA J J, *et al.* Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions. *Nature Materials*, 2012, **11**(3): 241–249.
- [44] BELL A P, FAIRFIELD J A, MCCARTHY E K, *et al.* Quantitative study of the photothermal properties of metallic nanowire networks. *ACS Nano*, 2015, **9**(5): 5551–5558.
- [45] HAN S, HONG S, HAM J, *et al.* Fast plasmonic laser nanowelding for a Cu-nanowire percolation network for flexible transparent conductors and stretchable electronics. *Advanced Materials*, 2014, **26**(33): 5808–5814.
- [46] SONG T B, CHEN Y, CHUNG C H, *et al.* Nanoscale Joule heating and electromigration enhanced ripening of silver nanowire contacts. *ACS Nano*, 2014, **8**(3): 2804–2811.
- [47] MAIZE K, DAS S R, SADEQUE S, *et al.* Super-Joule heating in graphene and silver nanowire network. *Applied Physics Letters*, 2015, **106**(14): 143104–1–6.
- [48] WANG R, ZHAI H, WANG T, *et al.* Plasma-induced nanowelding of a copper nanowire network and its application in transparent electrodes and stretchable conductors. *Nano Research*, 2016, **9**(7): 2138–2148.
- [49] LU H, ZHANG D, REN X, *et al.* Selective growth and integration of silver nanoparticles on silver nanowires at room conditions for transparent nano-network electrode. *ACS Nano*, 2014, **8**(10): 10980–10987.
- [50] LU H F, ZHANG D, CHENG J Q, *et al.* Locally welded silver nano-network transparent electrodes with high operational stability by a simple alcohol-based chemical approach. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**(27): 4211–4218.
- [51] XIONG W, LIU H, CHEN Y, *et al.* Highly conductive, air-stable silver nanowire@iongel composite films toward flexible transparent electrodes. *Advanced Materials*, 2016, **28**(33): 7167–7172.
- [52] WANG X, WANG R, ZHAI H, *et al.* Room-temperature surface modification of Cu nanowires and their applications in transparent electrodes, SERS-based sensors, and organic solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(42): 28831–28837.
- [53] ZHAI H, LI Y, CHEN L, *et al.* Copper nanowire-TiO₂-polyacrylate composite electrodes with high conductivity and smoothness for flexible polymer solar cells. *Nano Research*, 2018, **11**(4): 1895–1904.
- [54] ZHAI H, LI Y, CHEN L, *et al.* Semi-transparent polymer solar cells with all-copper nanowire electrodes. *Nano Research*, 2018, **11**(4): 1956–1966.
- [55] ZHAI H, WANG R, WANG W, *et al.* Novel fabrication of copper nanowire/cuprous oxidebased semiconductor-liquid junction solar cells. *Nano Research*, 2015, **8**(10): 3205–3215.
- [56] HSU P C, LIU X, LIU C, *et al.* Personal thermal management by metallic nanowire-coated textile. *Nano Letters*, 2015, **15**(1): 365–371.
- [57] GUPTA R, RAO K D, KIRUTHIKA S, *et al.* Visibly transparent heaters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(20): 12559–12575.
- [58] KANG J, KIM H, KIM K S, *et al.* High-performance graphene-based transparent flexible heaters. *Nano Letters*, 2011, **11**(12): 5154–5158.
- [59] JANAS D, KOZIOL K K. A review of production methods of carbon nanotube and graphene thin films for electrothermal applications. *Nanoscale*, 2014, **6**(6): 3037–3045.
- [60] CELLE C, MAYOUSSE C, MOREAU E, *et al.* Highly flexible transparent film heaters based on random networks of silver nanowires. *Nano Research*, 2012, **5**(6): 427–433.
- [61] ZHAI H, WANG R, WANG X, *et al.* Transparent heaters based on highly stable Cu nanowire films. *Nano Research*, 2016, **9**(12): 3924–3936.
- [62] IM H G, JUNG S H, JIN J, *et al.* Flexible transparent conducting hybrid film using a surface-embedded copper nanowire network: a highly oxidation-resistant copper nanowire electrode for flexible optoelectronics. *ACS Nano*, 2014, **8**(10): 10973–10979.
- [63] CHENG Y, WANG S, WANG R, *et al.* Copper nanowire based transparent conductive films with high stability and superior stretchability. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**(27): 5309–5316.
- [64] WANG T, WANG R, CHENG Y, *et al.* Quasi *in situ* polymerization to fabricate copper nanowire-based stretchable conductor and its applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(14): 9297–9304.
- [65] CHEN Z, RATHMELL A R, YE S, *et al.* Optically transparent water oxidation catalysts based on copper nanowires. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**(51): 13708–13711.
- [66] XIAO S, LIU P, ZHU W, *et al.* Copper nanowires: a substitute for noble metals to enhance photocatalytic H₂ generation. *Nano Letters*, 2015, **15**(8): 4853–4858.
- [67] PARK S G, MUN C, LEE M, *et al.* 3D hybrid plasmonic nanomaterials for highly efficient optical absorbers and sensors. *Advanced Materials*, 2015, **27**(29): 4290–4295.