



# 还原氧化石墨烯基纳米银线透明导电薄膜研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.02.010

张锐 刘汉东 周奕华  
钱俊 廖宇

武汉大学  
印刷与包装系  
湖北 武汉 430079

**摘要:**透明导电薄膜已广泛应用于印刷电子领域,传统的透明导电薄膜氧化铟锡(ITO)因其高脆性低柔韧性而不能满足高速发展的柔性电子行业;纳米银线(AgNWs)和石墨烯均具有良好光学性能、导电性能以及机械性能,使其能成为制备透明导电薄膜的理想材料。综述了近年来还原氧化石墨烯(rGO)基AgNWs透明导电薄膜的研究进展。介绍了柔性导电薄膜的关键参数及rGO/AgNWs透明导电薄膜的成膜工艺;归纳了影响rGO/AgNWs透明导电薄膜光电性能的主要因素和相关研究;阐述了rGO/AgNWs透明导电薄膜在印刷电子领域的应用现状,并展望了rGO/AgNWs透明导电薄膜的未来发展趋势。

**关键词:**石墨烯;透明导电薄膜;纳米银线;印刷电子

**中图分类号:** TB383.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2019)02-0066-08

**引文格式:** 张锐,刘汉东,周奕华,等.还原氧化石墨烯基纳米银线透明导电薄膜研究进展[J].包装学报,2019,11(2):66-73.

## 0 引言

氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)薄膜具有导电性能良好、膜层硬度高且耐磨耐化学腐蚀的特点,是透明导电薄膜材料的主力军,但因其制膜条件严苛(高温真空)、成本过高且高脆性低柔韧性的缺点,使其越来越不能满足高速发展的柔性电子行业要求<sup>[1]</sup>。近年来,石墨烯良好的机械性能,在可见光及近红外光下高度的透明性能以及高达200 000 cm<sup>2</sup>/Vs的载流子迁移率,使其成为透明导电薄膜的理想原材料<sup>[2]</sup>。

目前石墨烯主要的制备方法有:机械剥离法、化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)、氧化还原法、晶体外延法等<sup>[3]</sup>。采用CVD法制备的

石墨烯具备良好的光电性能,然而该方法对设备的要求较高且成本高昂<sup>[4]</sup>。采用氧化还原法制备石墨烯,虽具有成本低产量高的优点,但是所制备得到的还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)的导电性能较差。此外,由于石墨烯纳微结构的缺陷使石墨烯导电薄膜在具备高透光率的同时,还面临着如何提高电阻值的问题。

纳米银线(silver nanowires, AgNWs)具有优异的光电性能,将其与rGO复合,可提高rGO的光电性能。且AgNWs制备过程简单,成本相对较低,已成为研究人员制备石墨烯基透明导电薄膜优先考虑的原材料。除此以外,由于AgNWs能够减小石墨烯片层间的相互作用,rGO可填充AgNWs网络结构中的空隙,而rGO作为二维纳米材料,拥有较大的比

收稿日期:2019-02-01

作者简介:张锐(1995-),女,江西九江人,武汉大学硕士生,主要研究方向为包装与环境工程,

E-mail: 1528704877@qq.com

通信作者:钱俊(1971-),男,湖北武汉人,武汉大学教授,主要从事柔性印刷电子、新型包装印刷材料方面的研究,

E-mail: qianjungreat@126.com

表面积, 可作为分散 AgNWs 的理想载体, 从而使石墨烯基 AgNWs 复合导电薄膜最大程度地发挥复合材料的协同效应。朱治广等<sup>[5]</sup>研究了纳米银线/还原石墨烯复合材料的性能, 发现其具有良好的水溶性, 也证明了纳米银线和还原石墨烯两种单体的之间的相互连接。

本文根据近年来对石墨烯基 AgNWs 透明导电薄膜的研究进展, 从柔性导电薄膜的关键参数、影响石墨烯透明导电薄膜光电性能的主要因素以及成膜工艺进行系统地综述, 展望了石墨烯基 AgNWs 透明导电薄膜的未来发展趋势。

## 1 柔性透明导电薄膜的关键参数

对于透明导电薄膜来说, 在 550 nm 可见光处的透光率( $T$ )以及方阻( $R_s$ )是评价其品质的关键参数<sup>[6]</sup>。通常采用公式(1)评价透明导电薄膜的透光率和导电性能。

$$T(\lambda) = \left( 1 + \frac{188.5 \sigma_{OP}(\lambda)}{R_s \sigma_{DC}} \right)^{-2}, \quad (1)$$

式中:  $R_s$  为薄膜的方阻;  $\sigma_{OP}(\lambda)$  为透明导电薄膜在不同波长下的光学传导率;  $\sigma_{DC}$  为透明导电薄膜的电导率。

公式(1)中  $\frac{\sigma_{OP}(\lambda)}{\sigma_{DC}}$  被定义为透明导电薄膜的品质因素。此公式只适用于 AgNWs 密度较高, 表面连续均匀的透明导电薄膜。大多数研究制备的石墨烯基 AgNWs 透明导电薄膜均可采用品质因素  $\frac{\sigma_{OP}(\lambda)}{\sigma_{DC}}$  来进行评价。同时, 柔韧性也是衡量透明导电薄膜的一个重要参数。柔韧性好的透明导电薄膜在反复弯折过程中透光性变化不大。

## 2 rGO/AgNWs 透明导电薄膜成膜工艺

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)因其片层间含有大量的亲水基团, 故而能均匀地分散在水溶液中。此外, GO 片层间仍具有共轭结构, 使其同时表现出亲水和疏水的特性, 因此 GO 还能分散于极性溶剂中。而 AgNWs 在乙醇、甲醇、丙酮、异丙酮等易挥发的有机溶剂中也有良好的分散性。基于此, 还原氧化石墨烯/纳米银线透明导电薄膜具有多种多样的成膜工艺。目前, 文献报道的成膜工艺主要有: 真空

抽滤法、浸涂法、旋涂法、喷涂法、迈耶棒法等。然而不同种类的成膜工艺对透明导电薄膜的光电性能影响显著。图 1 总结了 rGO/AgNWs 透明导电薄膜的制备过程。根据不同的薄膜结构, 先配制稳定的 GO 分散液或者 GO/AgNWs 分散液(类比如印刷中的油墨), 再通过印刷或者涂覆等制膜工艺在基底上制备透明导电薄膜, 最后将不导电的 GO 还原成 rGO。

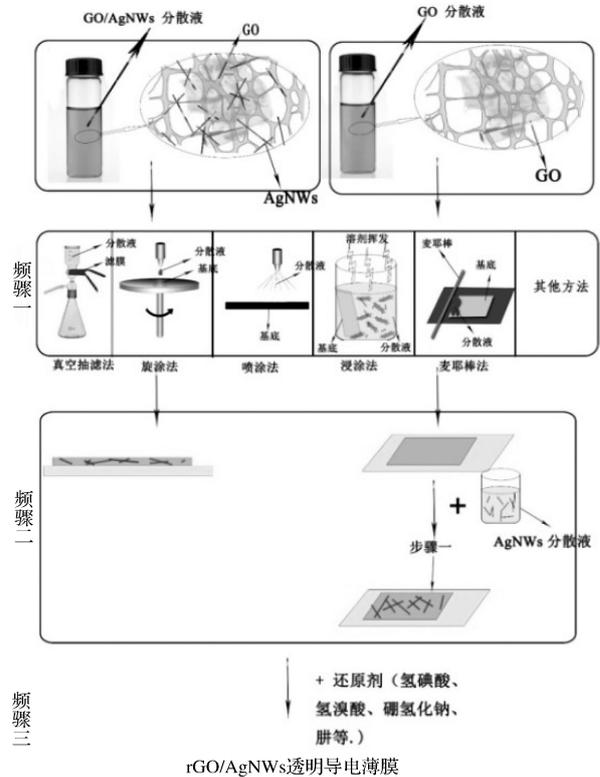


图 1 rGO/AgNWs 透明导电薄膜的制备过程

Fig. 1 Fabrication of rGO/AgNWs transparent conductive films

目前, rGO/AgNWs 透明导电薄膜主要有两种结构, 其中一种是三明治结构, 即 rGO/AgNWs/rGO 或者是 rGO/AgNWs 双层结构, 大多数研究采用这种结构。Hsiao S. T. 等<sup>[7]</sup>以聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)为基底, 制备了三明治结构的 PET/rGO/AgNWs 复合透明导电薄膜, 该薄膜在 550 nm 可见光处的透光率为 85%, 而方阻仅为  $71 \Omega/\text{sq}$ , 其制备过程如图 2 所示。由图可知, 该薄膜采用浸涂法, 将 GO 均匀的涂覆在 PET 基底上, 再用氢碘酸将 GO 薄膜还原成 rGO 薄膜, 以去除 GO 表面大部分的含氧官能团, 最后在 rGO 表面浸涂一层 AgNWs, 干燥后即得到 PET/rGO/AgNWs 透明导电薄膜。另一种结构是将 AgNWs 分散在 rGO 溶液

中制成的单层复合膜结构,即 AgNWs 与 rGO 两种材料之间混杂,无明显界面。Lai Y. T. 等<sup>[8]</sup>采用 p 型 rGO/AgNWs 溶液涂敷在 PET 膜上,制成了具有高透明度高导电性的薄膜,在 550 nm 可见光处的透光率为 94.68%,方阻为  $25.0 \pm 0.8 \Omega/\text{sq}$ 。除此之外,该薄膜在反复弯折 1 000 次后,导电率没有明显的变化。

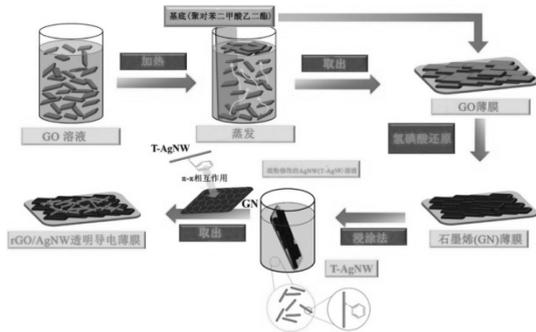


图 2 PET/rGO/AgNWs 复合透明导电薄膜的制备过程  
Fig. 2 Fabrication of transparent conductive PET/rGO/AgNWs composite films

## 2.1 非印刷方法制备透明导电薄膜

非印刷方法主要有真空抽滤法、滴涂法、浸渍涂布法、旋涂法等,与印刷方法相比,其最大的缺陷是不能大规模高效率生产不同面积的薄膜。

### 2.1.1 真空抽滤法

真空抽滤法是一种将分散液中的溶液过滤,使溶液中的 GO 和 AgNWs 留在微孔滤膜上,进而干燥成膜的方式。然而由于该方法制备得到的透明导电薄膜很薄,往往难以与微孔滤膜分离。目前主要有两种分离微孔滤膜的方式:一种是采用纤维素酯滤膜,通过丙酮等有机试剂熏蒸,将微孔滤膜溶解或者使得滤膜变得透明;另外一种是利用 GO 在微孔滤膜上较弱的附着力,通过压力转移法,将 rGO/AgNWs 薄膜转印到 PET 或者其他透明柔性基底上。

Zhang B. 等<sup>[9]</sup>配制了以十二烷基苯磺酸钠为分散剂的 rGO/AgNWs 乙二醇分散液,并通过真空抽滤法制备出 GO 包裹 AgNWs 的透明导电薄膜,再利用肼将 GO 还原,最后通过压力转移法,将薄膜转移到 PET 基底上,从而得到 rGO 包裹的 AgNWs 透明薄膜。该薄膜在 550 nm 可见光处的透光率为 80%,而方阻仅为  $15.33 \Omega/\text{sq}$ ,其光电性能已经超过以 PET 为基底的 ITO 导电薄膜。苗锦雷<sup>[10]</sup>采用真空抽滤法制备了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/银纳米线/还原石墨烯三明治结构的透明导电薄膜,其方阻为  $12.4 \Omega/\text{sq}$ ,透光率为 89.6%,且通过调整抽滤溶液的浓度和用量能

够有效地控制膜厚。

一般来说采用真空抽滤法制备的薄膜具有均匀性,这是由于抽滤过程中 GO 和 AgNWs 会因为自身重力和气压沉积在微孔滤膜上,而 GO 和 AgNWs 聚集较多的地方分散液流速较慢,这就使得较薄的地方液体抽滤速度较快,从而慢慢变厚。然而,这种方式制得的透明导电薄膜受到抽滤面积的限制,并不适合工业大规模生产。

### 2.1.2 浸渍涂布法和滴涂法

浸渍涂布法和滴涂法都是常用的实验室制备透明导电薄膜的方法,这两种方式的优点是操作简单快捷,易于实验室操作但成膜不均匀。浸渍涂布法是将柔性透明基底浸入分散液中,然后取出基底,随着基底表面的溶液溶剂的挥发,留下 GO 以及 AgNWs 负载在基底上成膜,膜厚可以通过浸渍次数来控制,但其透光率也会随着薄膜厚度的增加而下降,并且这种方式制得的薄膜通常会因为重力作用导致厚度不均匀。滴涂法即将分散液滴在柔性透明基底上,随着溶剂挥发,留下成膜物质(AgNWs 或者 GO)。这种方法虽然操作简单,但是通常会随着溶液挥发而形成咖啡环,从而导致薄膜不均匀,影响其光电性能。

Li L. Y. 等<sup>[11]</sup>结合滴涂法和浸渍涂布法首先将 AgNWs 分散液滴涂在经  $\text{N}_2$  等离子体处理过的 PET 薄膜上,干燥后形成一层 AgNWs 薄膜,然后将 AgNWs/PET 薄膜浸入 GO 溶液中,通过自组装方式形成 GO/AgNWs/PET 透明导电薄膜,随后通过强脉冲光(intense pulsed light, IPL)辐照还原 GO,获得具有高透明性、高导电性的薄膜。该薄膜在 550 nm 可见光处的透光率为 86.2%,而方阻仅为  $8 \Omega/\text{sq}$ 。

### 2.1.3 旋涂法

旋涂法可以高效快捷的制备出透明导电薄膜。该方法需先配制好还原石墨烯/纳米银线分散液,再通过调整转速、滴液量和时间来控制薄膜厚度,但制备得到的薄膜表面粗糙。

Lee D. 等<sup>[12]</sup>采用旋涂法,首先在化学气相沉积石墨烯薄膜层上涂覆一层 AgNWs,再在其上沉积一层石墨烯,最终得到三明治结构的石墨烯/AgNWs/石墨烯透明导电薄膜。该薄膜在 550 nm 可见光处的透光率为 88.9%,方阻仅为  $19.9 \pm 1.2 \Omega/\text{sq}$ 。

## 2.2 印刷方式制备透明导电薄膜

由于印刷的方式能够大规模、高效率、低成本的生产透明导电薄膜,故而成为了近年来众多学者的研

究热点。

### 2.2.1 喷印法

喷印法具有操作简单、成本低、膜厚易控制, 适合大规模生产的优点, 但是该方法所制得的薄膜仍存在不均匀的问题。Y. C. G. Kwan 等<sup>[13]</sup>采用喷印法, 在玻璃基底上喷涂 1~15 次的 AgNWs 分散液, 再喷涂 GO 抗坏血酸分散液, 最后在 N<sub>2</sub> 氛围中加热至 573 K, 将 GO 还原成 rGO, 制备得到导电性能较好的透明导电薄膜。该薄膜的方阻低至 5.3 Ω/sq, 但透明度略差, 仅为 64.9%。张骥<sup>[14]</sup>采用喷印的方式制备了一种以聚乳酸为基底的 rGO/AgNWs 透明导电薄膜, 该薄膜在 550 nm 可见光处的透光率为 97%, 方阻为 200 Ω/sq。

### 2.2.2 丝网印刷法

丝网印刷法因其工艺简单、成本相对较低也成为制备透明导电薄膜的一种常用方式。但是采用丝网印刷要求透明导电分散液的黏度稍高, 而分散液的黏度直接决定印刷出的透明导电薄膜的光电性能。朱清等<sup>[15]</sup>利用丝网印刷法制备的纳米银线透明导电薄膜, 其方阻为 25.6 Ω/sq, 但是由于丝网印刷要求分散液的黏度稍高, 导致印刷出来的薄膜的透光率较差, 仅为 39.4%

除此以外, 研究者们也尝试通过各种印刷工艺以制备出光电性能更加优异的透明导电薄膜, 每种成膜工艺也有各自的优点和缺点, 需要结合不同的实验条件来选择不同的成膜工艺。

## 3 rGO/AgNWs 透明导电薄膜光电性能研究

如何提高透明导电薄膜的光电性能一直以来都是众多课题组的研究热点。研究发现 AgNWs 的长度、直径、成膜工艺以及后处理过程等都会不同程度影响 rGO/AgNWs 透明导电薄膜的光电性能。本文从以下几个不同的方面总结不同因素对透明导电薄膜光电性能的影响。

### 3.1 纳米银线长度和直径对透明导电薄膜光电性能的影响

逾渗理论可用来解释 AgNWs 长度和直径对透明导电薄膜导电性能的影响。对于单根 AgNW 来说, 随着直径减小, 电阻会增大, 此现象可用公式 (2) 解释。

$$\rho_d = \rho_0 + \frac{\rho_0(1-p)l_0}{d}, \quad (2)$$

式中:  $\rho_d$  为单根 AgNW 的电阻率;  $\rho_0$  为金属银块的电阻率;  $p$  为镜面系数 (AgNW 的镜面系数约为 0.5);  $l_0$  为金属银块的平均自由程;  $d$  为 AgNW 的直径。

从上式可以看出, 随着 AgNW 直径的增大, 其电阻率降低, 导电性能提高。这是由于当透明导电薄膜的厚度足够小时, 此时 AgNW 的直径接近于传导电子的平均自由程, 传导电子的表面散射对薄膜的影响变得显著。此外, 对于单根 AgNW 来说, 长度越长其电阻越大。但对于 AgNWs 构成的网络来说, AgNW 长度越长, 在一定面积的透明导电薄膜上, 所需要的 AgNWs 的数量也就越少, 而 AgNWs 数量的减少, 能够有效地减少接触点的数量, 从而降低薄膜的导电性能, 同时提高薄膜的透光率。因此, 此时 AgNWs 的直径越小, 所构成的透明导电薄膜透光率也将越大。

Yu X. M. 等<sup>[16]</sup>研究了 AgNWs 不同长度和直径对所构成导电薄膜透明性的影响。首先通过多元醇法制备出平均长度分别为 8.3, 14.1 μm, 直径分别为 85, 93 nm 的 AgNWs, 随后将这两种 AgNWs 分别滴涂在玻璃基底上, 200 °C 高温干燥成膜, 并测试了两种膜在波长 400~1 300 nm 处的透光率, 结果表明长度较短的 AgNWs 所制备的薄膜的透光率为 82%~87% (平均值为 85.31%), 而长度较长的 AgNWs 所制备的薄膜的透光率为 86%~91% (平均值为 89.67%), 即长度越长的 AgNWs 所形成的网络透明性越好。

因此, 降低 AgNWs 直径, 提高其长度也是近年来的研究热点。Niu Z. Q. 等<sup>[17]</sup>利用了安息香衍生的自由基制备平均直径为 13 nm、长径比为 3 000 的 AgNWs, 利用这种 AgNWs 制备的透明导电薄膜的透明性为 95%, 方阻仅为 28 Ω/sq。

### 3.2 不同配比对透明导电薄膜的光电性能的影响

对于 AgNWs 来说, 当其构成的银线网络厚度超过 1 nm 时会出现逾渗效应, 此时 AgNWs 的导电性能随着银线网络厚度的增加而增加, 直至厚度为 40 nm 时, 其构成的连续银线网络的导电机理将与块状金属银导电机理相同。故而在 rGO/AgNWs 复合材料体系当中, 只有当两种导电材料互相达到最佳的浓度和分散度时, 导电性能才会大大提升。此外, 由于在合成 AgNWs 的过程中需加入聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP)、十二烷基苯磺

酸钠 (sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS) 等表面活性剂, 而表面活性剂包裹着 AgNWs 会导致 AgNWs 与 AgNWs 接触点的电阻要远远高于 AgNWs 内部的电阻。而 GO 片层边缘存在亲水基团, 片层中间存在  $\pi-\pi$  共轭, 使其兼具亲水性和疏水性, 因此 GO 能够很好地分散 AgNWs, 从而使复合材料中的导电通路增加。同时 GO 成膜性好, 还原后可提高复合材料的导电性能。除此之外, rGO/AgNWs 复合透明导电薄膜的稳定性相较于单一的 AgNWs 薄膜更好。

Li L. Y. 课题组<sup>[11]</sup>研究了单一 AgNWs 薄膜、GO/AgNWs 复合薄膜、rGO/AgNWs 复合薄膜的稳定性, 对 3 种薄膜进行老化试验, 即将 3 种薄膜在温度为 85℃、湿度为 85% 的条件下储存 360 h 后测试其形貌, 形貌图如图 3 所示。

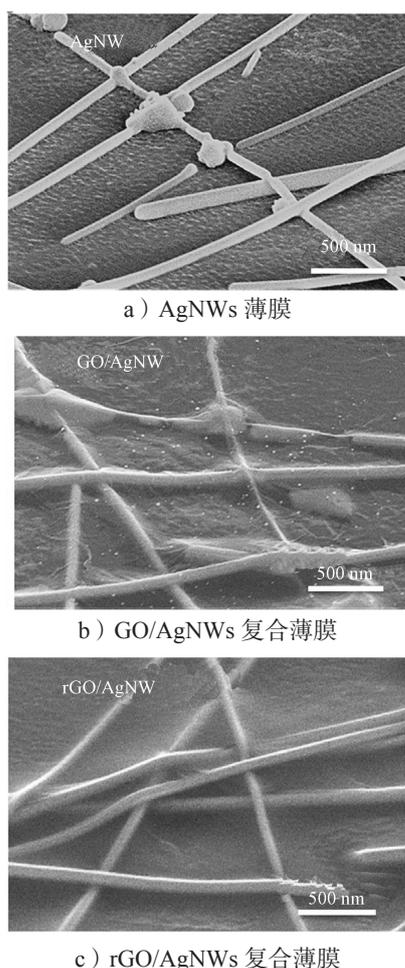


图 3 AgNW 薄膜、GO/AgNW 薄膜和 rGO/AgNW 薄膜的形貌图

Fig. 3 Morphology observations of AgNW TCFs, GO/AgNW TCFs, and rGO/AgNW TCFs

由图可知, AgNWs 薄膜出现了明显的银线断裂和结块的现象, GO/AgNWs 复合薄膜也出现了结块的现象, 而 rGO/AgNW 无明显的银线退化及结块的现象, 表现出最稳定的性能。因此 rGO/AgNWs 复合透明导电薄膜真正实现了优势互补。

如何控制 GO 和 AgNWs 的含量, 使复合薄膜的光电性能更优异已成为研究热点。A. G. Ricciardulli 等<sup>[18]</sup>研究了不同 AgNWs 负载量对透明导电薄膜方阻变化的影响。首先配制质量浓度为 0.8 mg/mL 的 AgNWs 异丙醇分散液, 通过调整喷涂溶液的量来控制 AgNWs 的负载量。从图 4 可以看出随着 AgNWs 负载量的增加, 透明导电薄膜的方阻逐渐减少; 当 AgNWs 的负载量超过 1 mg 时, 方阻降低速度逐渐变小。从图 5 可以看出石墨烯片覆盖住了多个 AgNWs 接触点, 随着单位面积内石墨烯沉积密度增加, AgNWs 与石墨烯所形成的导电通路增加, 从而提高薄膜的整体导电性能。

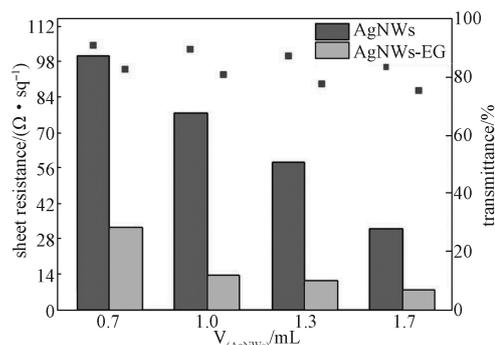


图 4 AgNWs 薄膜与不同 AgNWs 负载量的石墨烯 /AgNWs 薄膜的方阻对比图

Fig. 4 Sheet resistivity and transmittance comparison of AgNWs and AgNWs-graphene films at different AgNWs loads

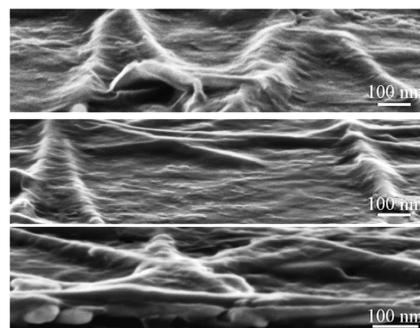


图 5 石墨烯 /AgNWs 薄膜的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of graphene/AgNWs films

F. Alotaibi 等<sup>[19]</sup>研究了不同石墨烯 /AgNWs 配比对透明导电薄膜方阻和透明性的影响。该研究团队配

制一系列不同比例的石墨烯/AgNWs 分散液, 采用喷涂的方式成膜。研究发现当石墨烯与 AgNWs 的质量比为 2:8 时, 透明性最佳, 透光率为 95%、方阻为  $26 \Omega/\text{sq}$ ; 而当石墨烯与 AgNWs 的质量比为 6:4 时, 透明性为 75%, 方阻降低至  $6 \Omega/\text{sq}$ 。

### 3.3 成膜工艺对透明导电薄膜的光电性能的影响

不同的成膜工艺所制备出的薄膜均匀度不一, 故而光电性能也会不同, 这就需要人们结合实验条件以及成本来选择合适的成膜工艺。除此之外, 后处理过程也是进一步优化透明导电薄膜的光电性能的一种方式。通过高温处理、高压处理、激光焊接处理等后处理工序能够有效地降低接触电阻。这是由于经过高温、高压等后处理过程, AgNWs 接触点焊接在一起, 从而降低了接触电阻。F. Alotaibi 等<sup>[19]</sup>还利用大气压等离子体射流处理石墨烯/AgNWs 透明导电薄膜, 研究发现经过大气压等离子体射流处理后, 薄膜的方阻降低, 变化情况如图 6 所示。由图 6 可知, AgNWs/石墨烯质量比为 6:4 时透明导电薄膜经过等离子体处理后方阻降低了 31.2%。B. Tugba Camic 等<sup>[20]</sup>采用旋涂的方式制备了石墨烯/AgNWs 复合导电薄膜, 该薄膜经过  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  高温退火 30 min 处理后, 方阻降为  $6.5 \Omega/\text{sq}$ , 且在  $550 \text{ nm}$  可见光处的透光率为 78.2%。

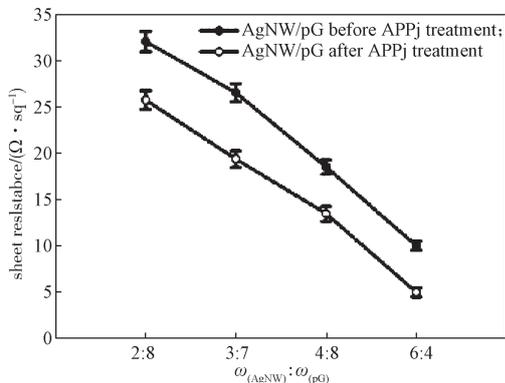


图 6 大气压等离子体射流处理后不同质量比 AgNW/石墨烯薄膜方阻变化情况

Fig. 6 Influence of short atmospheric pressure plasma jet treatment of AgNW/Graphene prepared by different AgNW/pG ratio on their sheet resistance

## 4 rGO/AgNWs 透明导电薄膜在印刷电子领域的应用

利用 rGO/AgNWs 透明导电薄膜制备的透明电极由于其良好的光电性能被广泛的应用于触摸屏、太阳能电池、有机发光二极管 (organic light emitting

diodes, OLED)、薄膜晶体管 (thin film transistor, TFTs) 等印刷电子器件。K. Mallikarjuna 等<sup>[21]</sup>利用 rGO/AgNWs/银金属网格透明导电薄膜 (透光率为 90.9%, 方阻为  $0.714 \Omega/\text{sq}$ ) 制备了透明导电电极, 且成功应用于低压电致变色智能窗的制备。这种智能窗可在  $-1.0\sim 0 \text{ V}$  的低电压范围内实现变色, 在波长小于  $700 \text{ nm}$  的最大光学差异为 72%。S. Ghasemi 等<sup>[22]</sup>利用纳米银/电化学还原氧化石墨烯透明导电薄膜制备了染料敏化太阳能电池对电极。该电极 (开路电压  $V_{\text{oc}}$  为  $0.8 \text{ V}$ , 短路电流密度  $J_{\text{sc}}$  为  $29.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和光电转换效率  $\eta$  为 4.24%) 与铂基染料敏化太阳能电池相比 (开路电压  $V_{\text{oc}}$  为  $0.66 \text{ V}$ , 短路电流密度  $J_{\text{sc}}$  为  $19.54 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和光电转换效率  $\eta$  为 6.08%), 在模拟光照下表现出更合适的光伏特性参数

## 5 rGO/AgNWs 透明导电薄膜的发展趋势

ITO 已广泛应用于太阳能电池、薄膜加热器、触摸屏、柔性显示屏等领域, 但其仍存在成本昂贵, 柔韧性不够等缺点。随着新材料的不断研发, 一些透明导电薄膜的性能已经足够与 ITO 媲美甚至优于 ITO。其中, AgNWs 基透明导电薄膜因其相对较低的成本、优异的光电性能以及良好的柔韧性, 被认为是最具潜力的 ITO 薄膜替代材料之一。AgNWs 与碳系纳米材料的复合, 实现了良好的协同效应, 也进一步降低了成本。尽管 rGO/AgNWs 透明导电薄膜的各方面性能已经大大提升, 但其仍然存在化学稳定性差、薄膜表面不够光滑、与器件兼容性差等缺点。因此, 未来对于 rGO/AgNWs 透明导电薄膜的研究将主要集中在以下几个方面: 1) 高长径比 AgNWs 的制备; 2) 提高 rGO/AgNWs 透明导电薄膜的稳定性, 即耐高温、耐机械弯折等性能; 3) 开发能够规模化生产的成膜工艺; 4) 优化 rGO/AgNWs 透明导电薄膜的光电性能; 5) 提升与器件的兼容性。若能将难点突破, rGO/AgNWs 透明导电薄膜将成为替代 ITO 的理想材料。

### 参考文献:

- [1] 李志凌. 纳米银线: 石墨烯基柔性透明导电薄膜的制备与性能研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2016.  
LI Zhiling. Fabrication and Performance Research of

- Flexible Transparent Conductive Films Based on Silver Nanowires and Graphene[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
- [2] ROSLI N N, IBRAHIM M A, AHMAD LUDIN N, et al. A Review of Graphene Based Transparent Conducting Films for Use in Solar Photovoltaic Applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 99: 83-99.
- [3] 胡泽艺, 陈宪宏, 丁燕鸿, 等. 新型聚乙烯防滑包装材料的制备及其性能研究 [J]. *包装学报*, 2018, 10(2): 30-35.  
HU Zeyi, CHEN Xianhong, DING Yanhong, et al. Surface Carboxylation and Characterization of Graphene Oxide[J]. *Packaging Journal*, 2018, 10(2): 30-35.
- [4] 贺钰, 蔡华飞. 石墨烯及石墨烯基复合柔性透明电极的研制 [J]. *包装学报*, 2016, 8(1): 14-19.  
HE Yu, CAI Huafei. Synthesis of Graphene and Graphene-Based Flexible Transparent Electrode[J]. *Packaging Journal*, 2016, 8(1): 14-19.
- [5] 朱治广, 李若平, 韩俊鹤, 等. 纳米银线/还原石墨烯复合材料的制备与表征 [J]. *光电子·激光*, 2015, 26(4): 707-711.  
ZHU Zhiguang, LI Ruoping, HAN Junhe, et al. Preparation and Characterization of Graphene Compositing Silver Nanowires Material[J]. *Journal of Optoelectronics-Laser*, 2015, 26(4): 707-711.
- [6] PIRSALAMI S, ZEBARJAD S M, DANESHMANESH H. An Overview of Metallic Nanowire Networks, Promising Building Blocks for next Generation Transparent Conductors: Emergence, Fundamentals and Challenges[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(8): 4707-4715.
- [7] HSIAO S T, TIEN H W, LIAO W H, et al. A Highly Electrically Conductive Graphene-Silver Nanowire Hybrid Nanomaterial for Transparent Conductive Films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(35): 7284.
- [8] LAI Y T, TAI N H. One-Step Process for High-Performance, Adhesive, Flexible Transparent Conductive Films Based on p-Type Reduced Graphene Oxides and Silver Nanowires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(33): 18553-18559.
- [9] ZHANG B, LIU D M, LIANG Y T, et al. Flexible Transparent and Conductive Films of Reduced-Graphene-Oxide Wrapped Silver Nanowires[J]. *Materials Letters*, 2017, 201: 50-53.
- [10] 苗锦雷. 石墨烯基透明导电薄膜的制备及其性能研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- MIAO Jinlei. Preparation and Properties of Graphene-based Transparent Conductive Films[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2018.
- [11] LI L Y, LI W L, JIU J T, et al. Efficient Assembly of High-Performance Reduced Graphene Oxide/Silver Nanowire Transparent Conductive Film Based on in Situ Light-Induced Reduction Technology[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 732-740.
- [12] LEE D, LEE H, AHN Y, et al. High-Performance Flexible Transparent Conductive Film Based on Graphene/AgNW/Graphene Sandwich Structure[J]. *Carbon*, 2015, 81: 439-446.
- [13] KWAN Y C G, LE Q L, HUAN C H A. Time to Failure Modeling of Silver Nanowire Transparent Conducting Electrodes and Effects of a Reduced Graphene Oxide over Layer[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 144: 102-108.
- [14] 张骐. 石墨烯-银纳米线复合透明电极材料的制备及液晶器件应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.  
ZHANG Qi. Preparation of Graphene-Silver Nanowires Hybrid Transparent Electrodes and Their Applications for Liquid Crystal Devices[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [15] 朱清, 张哲娟, 孙卓, 等. 丝网印刷法制备纳米银线透明导电薄膜 [J]. *无机化学学报*, 2016, 32(5): 782-788.  
ZHU Qing, ZHANG Zhejuan, SUN Zhuo, et al. Preparation of Transparent and Conductive Silver Nanowires Films by Screen Printing Method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 32(5): 782-788.
- [16] YU X M, YU X, ZHANG J J, et al. Optical Properties of Conductive Silver-Nanowire Films with Different Nanowire Lengths[J]. *Nano Research*, 2017, 10(11): 3706-3714.
- [17] NIU Z Q, 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 Letters*, 2018, 18(8): 5329-5334.
- [18] RICCIARDULLI A G, YANG S, WETZELAER G J A H, et al. Hybrid Silver Nanowire and Graphene-Based Solution-Processed Transparent Electrode for Organic Optoelectronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(14): 1706010.
- [19] ALOTAIBI F, TUNG T T, NINE M J, et al. Silver Nanowires with Pristine Graphene Oxidation Barriers for Stable and High Performance Transparent Conductive

- Films[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(5): 2249–2260.
- [20] TUGBA CAMIC B, OYTUN F, HASAN ASLAN M, et al. Fabrication of a Transparent Conducting Electrode Based on Graphene/Silver Nanowires Via Layer-By-Layer Method for Organic Photovoltaic Devices[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 505: 79–86.
- [21] MALLIKARJUNA K, KIM H. Highly Transparent Conductive Reduced Graphene Oxide/Silver Nanowires/Silver Grid Electrodes for Low-Voltage Electrochromic Smart Windows[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(2): 1969–1978.
- [22] GHASEMI S, HOSSEINI S R, MOUSAVI F. Electrophoretic Deposition of Graphene Nanosheets: A Suitable Method for Fabrication of Silver-Graphene Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cell[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 520: 477–487.
- (责任编辑: 黄海波)

## Research Development in Reduced Graphene/Silver Nanowire Flexible Transparent Conductive Film

ZHANG Rui, LIU Handong, ZHOU Yihua, QIAN Jun, LIAO Yu

( School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China )

**Abstract:** Transparent conductive thin films have been widely used in the field of printed electronics. The traditional transparent conductive film of indium tin oxide (ITO) has been limited by its high brittleness and low flexibility. It was found that silver nanowires (AgNWs) and graphene could be ideal materials for transparent conductive films because of their excellent optical, electrical and mechanical properties. The progress of reduced graphene/silver nanowires transparent conductive films in recent years was reviewed. Firstly, the key parameters of flexible conductive thin films and rGO/AgNWs transparent conductive thin film forming process were briefly introduced. Then the main factors affecting the photoelectric properties of rGO/AgNWs transparent conductive thin films and relevant researches were summarized. Finally, the current application status of rGO/AgNWs transparent conductive thin films in the field of printed electronics was described, and the future development trend of rGO/AgNWs transparent conductive thin films was prospected.

**Keywords:** graphene; transparent conductive film; AgNWs; printed electronics