

EFFECT OF Br^- AND Cl^- IONS ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF SILVER NANOWIRE

Luu Ba Hoang Anh, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Dang Tuyen, Nguyen Duy Cuong*

Hanoi University of Science and Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 02/6/2025 Revised: 24/10/2025 Published: 27/10/2025	In this study, we investigated the effect of the molar ratio between KBr and NaCl on the diameter and properties of silver nanowires (AgNWs). Here, AgNWs were synthesized via the polyol method, and then transparent conductive electrodes AgNWs were fabricated by a simple doctor-blade coating method. As the molar ratio of KBr/NaCl increased, the diameter of the silver nanowires increased, and the obtained product contained AgNWs and large $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ particles. Moreover, the electrical and thermal properties of the AgNWs electrode were significantly affected. The sheet resistance decreased from $8.000 \Omega/\square$ with Br^-/Cl^- of 0:0 to $24 \Omega/\square$ with Br^-/Cl^- of 0.5:1. The results showed that the optimal KBr/NaCl ratio was 0.5:1. The obtained AgNWs exhibited high purity, with diameters in the range of 30 – 40 nm, excluding $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ nanoparticles. Notably, Joule heating at 7 V voltage is approximately 120 °C. These results demonstrate that the Br^-/Cl^- ion ratio significantly influences the properties of silver nanowires. Furthermore, the obtained AgNWs show great potential for application in transparent conductive electrodes.
KEYWORDS	
Silver nanowire	
Polyol method	
Transparent conductive electrode	
Molar ratio KBr/NaCl	
Doctor-blade coating	

ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC ION Br^- VÀ Cl^- ĐẾN HÌNH THÁI VÀ TÍNH CHẤT CỦA DÂY NANO BẠC

Luu Bá Hoàng Anh, Nguyễn Thị Hồng Nhung, Nguyễn Đăng Tuyền, Nguyễn Duy Cường*

Đại học Bách khoa Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 02/6/2025 Ngày hoàn thiện: 24/10/2025 Ngày đăng: 27/10/2025	Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa KBr và NaCl đến kích thước và tính chất của các dây nano bạc (AgNWs). Ở đây, AgNWs được tổng hợp thông qua phương pháp polyol, sau đó được sử dụng để chế tạo điện cực trong suốt AgNWs bằng phương pháp in gạt đơn giản. Khi tỷ lệ mol KBr/NaCl tăng, đường kính dây nano bạc tăng, và sản phẩm thu được bao gồm cả AgNWs và các hạt tinh thể lớn $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$. Ngoài ra, các tính chất điện và nhiệt của điện cực AgNWs bị ảnh hưởng đáng kể. Điện trở bề mặt giảm từ $8.000 \Omega/\square$ với Br^-/Cl^- là 0:0 xuống $24 \Omega/\square$ với Br^-/Cl^- là 0,5:1. Kết quả cho thấy tỷ lệ mol tối ưu KBr/NaCl là 0,5:1. Khi đó, AgNWs thu được có độ tinh khiết cao với đường kính trong khoảng 30 – 40 nm và không bao gồm các hạt nano $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$. Đáng chú ý, nhiệt độ Joule đo được tại điện áp 7 V là gần 120 °C. Từ kết quả thu được, tỉ lệ ion Br^-/Cl^- ảnh hưởng đáng kể đến tính chất và hình thái của dây nano bạc. Ngoài ra, AgNWs thu được có tiềm năng lớn ứng dụng trong điện cực dẫn điện trong suốt.
TỪ KHÓA	
Dây nano bạc	
Phương pháp polyol	
Điện cực dẫn điện trong suốt	
Tỷ lệ mol KBr/NaCl	
In gạt	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.12964>

* Corresponding author. Email: cuong.nguyenduy@hust.edu.vn

1. Giới thiệu

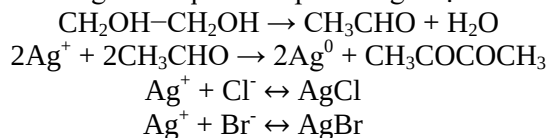
Hiện nay, các điện cực dẫn điện trong suốt (TCE) như indium tin oxide (ITO) vẫn chiếm thị phần lớn trong các thiết bị quang điện tử như pin mặt trời [1], màn hình tinh thể lỏng [2], điốt phát quang [3], nhờ vào đặc tính vượt trội như độ dẫn điện tốt và độ truyền qua cao [4]. Tuy nhiên, ITO tồn tại một số nhược điểm, bao gồm giá thành cao do indium là nguyên tố hiếm, quy trình sản xuất phức tạp đòi hỏi kỹ thuật cao và trang thiết bị đắt tiền [4], [5]. Đặc biệt, màng ITO có độ ổn định cơ học thấp và dễ nứt vỡ, do đó không phù hợp trong các ứng dụng yêu cầu độ linh hoạt cao. Trong những năm gần đây, dây nano bạc (AgNWs) đã nổi lên như một ứng viên tiềm năng thay thế ITO nhờ độ linh hoạt vượt trội, độ dẫn điện tốt và độ truyền qua cao [6], [7]. Có nhiều phương pháp để tổng hợp AgNWs, chẳng hạn như phương pháp khuôn ướt, phương pháp tổng hợp trong dung dịch, Tuy nhiên, hiện nay, phương pháp polyol vẫn là phương pháp chủ yếu để tổng hợp AgNWs nhờ quy trình đơn giản, chi phí thấp, chất lượng sản phẩm và hiệu suất hình thành dây cao [7], [8]. Đây là phương pháp khử tiền chất AgNO_3 trong dung môi ethylene glycol với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt là polyvinylpyrrolidone (PVP). Trong phương pháp này, có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành AgNWs. Khi dung môi chỉ chứa chất hoạt động bề mặt PVP, sản phẩm thu được thường bao gồm cả dây nano và hạt nano bạc, do quá trình tạo mầm bạc chưa được kiểm soát hiệu quả [9]. Để cải thiện vấn đề này, các muối halogen được thêm vào dung dịch ban đầu nhằm kiểm soát tốt hơn tốc độ tạo mầm bạc. Ở đây, hai muối là KBr và NaCl được sử dụng để bổ sung vào dung dịch. Khi đó, sự hình thành các hạt $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ giúp kiểm soát tốt quá trình giải phóng ion Ag^+ , từ đó giảm mật độ mầm Ag hình thành ban đầu và kéo dài quá trình phát triển từ mầm thành dây nano [9] – [11]. Chất lượng của điện cực dựa trên AgNWs phụ thuộc rất nhiều vào hình thái của dây nano bạc. Thông thường, các dây có đường kính nhỏ và chiều dài lớn thì khi chế tạo điện cực trong suốt sẽ cho giá trị điện trở bề mặt thấp và độ truyền qua cao. Đường kính nhỏ giúp tăng diện tích trống giữa các dây, do đó tăng độ truyền qua của điện cực. Dây có chiều dài lớn giúp giảm số lượng mối nối giữa các dây với nhau, từ đó làm giảm điện trở bề mặt của điện cực AgNWs [12], [13]. Vì vậy, mục tiêu khi tổng hợp AgNWs là thu được sản phẩm gồm các dây có tỷ lệ chiều dài/đường kính cao và không chứa các hạt nano bạc. Xuất phát từ cơ sở trên, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa KBr và NaCl đến hình thái của các AgNWs thông qua phương pháp polyol, từ đó xác định tỷ lệ mol tối ưu giúp tạo ra sản phẩm chỉ bao gồm các dây nano tinh khiết. Các AgNWs thu được có đường kính từ 30 nm đến 40 nm và chiều dài lên đến 30 μm , cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các điện cực dẫn điện trong suốt linh hoạt và pin mặt trời hữu cơ linh hoạt, thay thế cho TCE sử dụng vật liệu ITO truyền thống.

2. Phương pháp nghiên cứu

Hóa chất: Các nguyên vật liệu và hóa chất được sử dụng trong thí nghiệm này bao gồm: Bạc nitrate (AgNO_3 , > 99,8%, Trung Quốc); Potassium bromide (KBr, > 99%, Kanto Chemical); Natri chloride (NaCl, > 99%, Shanghai Zhanyun Chemical); Polyvinylpyrrolidone (PVP, Macklin); Ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $\geq 99,5\%$); Acetone (CH_3COCH_3) và isopropyl alcohol (IPA) đều được mua từ Xilong Scientific (Trung Quốc). Tất cả các hóa chất dùng trong thí nghiệm được dùng trực tiếp mà không cần tinh chế thêm. Ngoài ra, dụng cụ và thiết bị đều được rửa sạch 3 lần bằng nước khử ion (DI) sau đó rung siêu âm và sấy khô tại nhiệt độ 60 $^\circ\text{C}$.

Tổng hợp dây nano bạc: Đầu tiên, AgNO_3 được hòa tan trong 500 ml dung dịch ethylene glycol (EG) với nồng độ mol 0,25 M. NaCl và KBr được hòa tan trong 20 ml EG để thu được dung dịch muối có nồng độ 0,25 M. Tiếp theo, 2 g PVP được hòa tan trong 50 ml EG trong bình ba cổ, đồng thời khuấy từ với tốc độ cao. Sau đó, dung dịch muối (KBr và NaCl) với các tỷ lệ mol khác nhau được thêm vào nhằm khảo sát sự thay đổi hình thái và sản phẩm thu được sau quá trình tổng hợp. Bình ba cổ được nối với ống sinh hàn để hạn chế sự bay hơi của dung môi. Khí nitơ được bơm liên tục vào bình phản ứng nhằm đảm bảo quá trình xảy ra trong môi trường khí

trơ. Sau khi PVP được hòa tan hoàn toàn, 30 ml dung dịch AgNO_3 0,25 M được nhỏ từ từ vào bình ba cổ. Tiếp theo, hệ được gia nhiệt đến 160°C và tắt khuấy từ nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khử ion Ag^+ thành Ag^0 . Các quá trình phản ứng được mô tả và biểu diễn như sau:



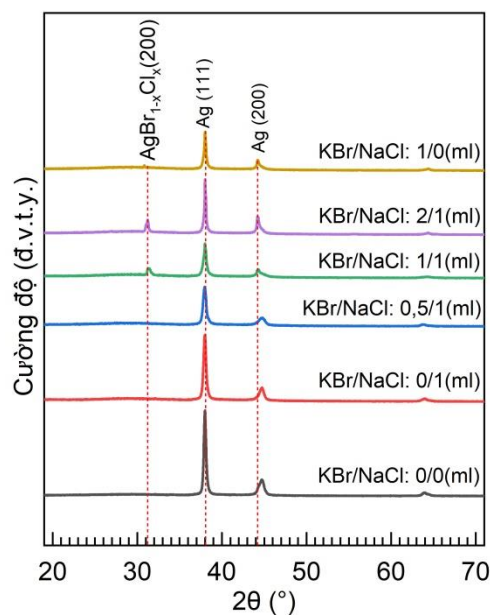
Chế tạo điện cực trong suốt AgNWs: Sau khi tổng hợp AgNWs thành công, ta tiến hành chuẩn bị dung dịch mực in AgNWs với nồng độ 20 mg/ml được phân tán trong IPA để chế tạo điện cực AgNWs. Dây nano được phủ lên các tấm lam kính với kích thước là $5\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$ bằng phương pháp in gat ở nhiệt độ phòng. Các tấm lam kính được rửa sạch bằng chất tẩy rửa, rung siêu âm lần lượt trong acetone và nước cất, sau đó được xịt khô bằng khí nitơ. Mực in AgNWs được in gat lên bề mặt lam kính bằng đũa thủy tinh với các số lần in gat tối ưu là 3 lần, sau đó được sấy khô 70°C trong 1 phút trên hot plate nhằm loại bỏ hoàn toàn IPA, và thu được điện cực AgNWs.

Các phương pháp phân tích: Trong nghiên cứu này, đặc điểm cấu trúc, thành phần và pha của vật liệu được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D2 Phaser 2nd Gen của Brucker (Đức) sử dụng ống phát Cu có bước sóng $1,54184\text{ \AA}$, góc quét $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ bước nhảy $0,01$ và tốc độ quét $0,5$ giây/bước quét. Điện trở bề mặt (R_{sh}) của điện cực dẫn điện AgNWs được đo bằng hệ đo bốn mũi dò Jandel RM3000+. Phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis của các điện cực được đo bằng máy UV/Vis (Cary 5000 UV-Vis-NIR). Cuối cùng, kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi) cho biết hình thái của AgNWs sau khi tổng hợp bằng phương pháp polyol.

3. Kết quả và thảo luận

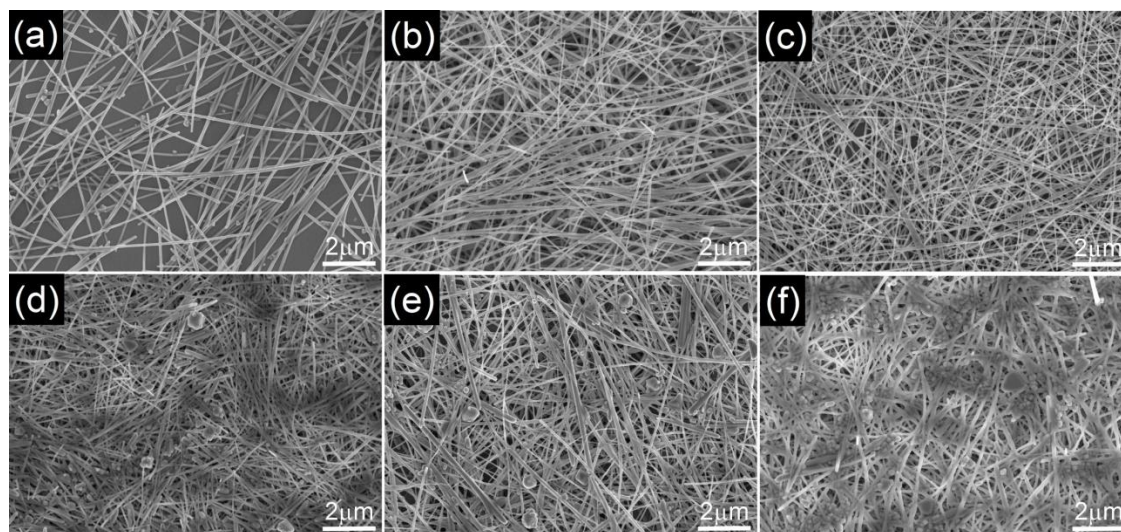
3.1. Phân tích cấu trúc của AgNWs

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu AgNWs với tỷ lệ mol KBr/NaCl khác nhau được trình bày trên Hình 1. Tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc $2\theta = 38,1^\circ$ và $44,3^\circ$, tương ứng với các mặt tinh thể (111) và (200) của bạc (ICSD 98-004-4387). Tuy nhiên, có sự dịch chuyển về bên phải của đỉnh nhiễu xạ tương ứng mặt tinh thể (200). Hiện tượng này là do sự thay đổi đường kính của các mẫu AgNWs khi thay đổi tỷ lệ mol KBr/NaCl . Như trong Hình 1, các mẫu càng ít nồng độ KBr thì đỉnh nhiễu xạ của mặt tinh thể (200) càng dịch về phía góc nhiễu xạ lớn hơn, cho thấy sự gia tăng về đường kính của dây nano bạc. Ngoài ra, khi nồng độ $\text{KBr}/\text{NaCl}=1:1$ và $2:1$, bắt đầu có sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ tại vị trí $2\theta = 31^\circ$, đây là đỉnh đặc trưng cho hạt tinh thể $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ [14]. Điều này có thể là do các mẫu vẫn còn dư kết tủa $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ chưa hình thành dây nano bạc. Hạt tinh thể $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ trong dung dịch đóng vai trò là mầm cho quá trình phát triển dây nano bạc và có ảnh hưởng trực tiếp đến đường kính của dây nano bạc [14] – [16]. Ngược lại, các mẫu không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ tại góc nhiễu xạ $2\theta = 31^\circ$, điều này cho thấy các hạt tinh thể $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ hầu như đã bị khử hoàn toàn về Ag^0 để tham gia vào quá trình mọc dây.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của AgNWs với các tỷ lệ KBr/NaCl khác nhau

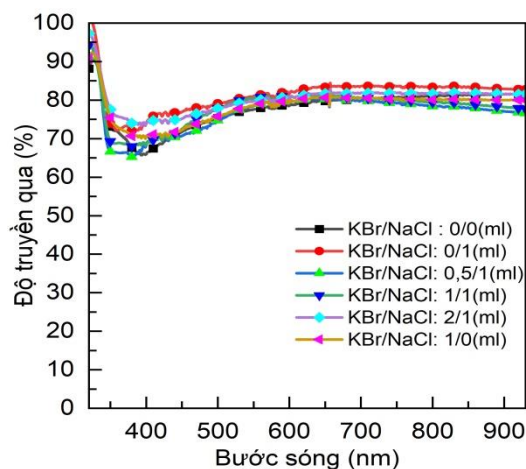
3.2. Hình thái học của AgNWs



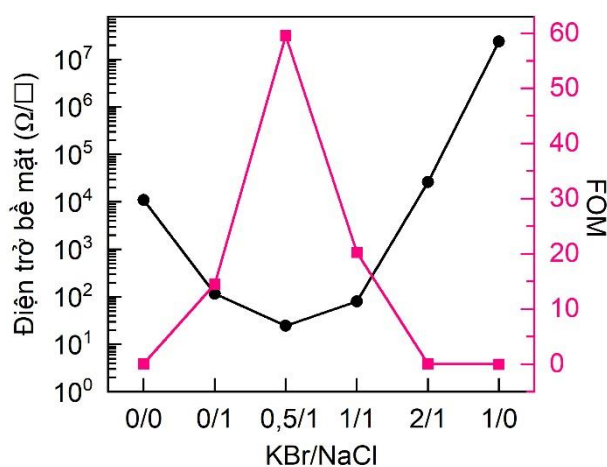
Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu AgNWs với tỷ lệ mol KBr/NaCl khác nhau lần lượt là (a) 0:0; (b) 0:1; (c) 0,5:1; (d) 1:1; (e) 2:1 và (f) 1:0.

Hình 2 trình bày ảnh SEM của các mẫu AgNWs được tổng hợp bằng phương pháp polyol với các tỷ lệ mol KBr/NaCl khác nhau. Đối với mẫu không chứa muối halogen, sản phẩm thu được bao gồm các hạt nano bạc có kích thước nhỏ và các dây nano có chiều dài ngắn. Nguyên nhân là do ion halogen có khả năng kiểm soát tốc độ khử Ag^+ thành Ag^0 . Vì vậy, khi không có ion halogen, tốc độ khử Ag^+ diễn ra nhanh trong khi tốc độ hình thành dây không theo kịp, dẫn đến xuất hiện nhiều hạt nano bạc. Khi tỷ lệ mol KBr/NaCl = 0:1, sản phẩm thu được không bao gồm các hạt nano bạc dư thừa. Đường kính của dây giảm đáng kể khoảng 55 nm và chiều dài dây tăng rõ rệt. Điều này là do ion Cl^- giúp kiểm soát quá trình khử Ag^+ về Ag^0 thông qua việc hình thành kết tủa AgCl từ đó ngăn chặn sự kết tụ và hình thành hạt nano bạc đa tinh thể [17]. Tuy nhiên, các tinh thể AgCl có kích thước lớn hơn so với AgBr , nên các mầm Ag tạo thành có kích thước lớn, dẫn đến AgNWs thu được có đường kính lớn. Từ Hình 2.c, tỷ lệ mol tối ưu KBr/NaCl là 0,5:1. Khi đó, AgNWs thu được có đường kính nhỏ nhất trong khoảng từ 30 nm đến 40 nm, đồng thời không có sự xuất hiện của các hạt nano bạc. Điều này được giải thích do sự có mặt của đồng thời ion Br^- và Cl^- giúp kiểm soát tốt tốc độ khử ion Ag^+ về Ag^0 nhờ hình thành mầm $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ ổn định. Ngoài ra, ion Br^- có khả năng thụ động hóa mặt (100) của mầm bạc, làm giảm đường kính dây nano. Do ion Br^- ưu tiên bám vào mặt mạng (100) do liên kết giữa Br^- và mặt (100) lớn hơn đáng kể so với mặt (111) của Ag [18]. Khi đó, các hạt phân tử, nguyên tử Ag^0 tạo thành trong dung dịch sẽ ưu tiên sắp xếp vào mặt tinh thể (111) giúp dây dài ra và phát triển dị hướng hình thành dây [17], [19]. Khi tiếp tục tăng nồng độ KBr, sản phẩm thu được bao gồm nhiều hạt lớn $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ và các AgNWs có đường kính lớn. Ở Hình 2.f, sản phẩm bao gồm rất nhiều hạt lớn, dây nano có kích thước không đồng đều và đường kính tăng lên đáng kể. Do khi nồng độ KBr lớn, các mặt mạng của mầm bạc được bao bọc hoàn toàn, dẫn đến sự kết tụ và hình thành các hạt lớn $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ không mong muốn. Dựa trên nghiên cứu, chúng tôi đề xuất rằng các ion halogen có ba vai trò sau: (i) tạo điều kiện cho sự hình thành các mầm $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$; (ii) hạn chế sự phát triển theo chiều ngang của AgNWs nhờ hấp phụ có chọn lọc trên mặt (100) của Ag của ion halogen và (iii) hình thành các phức chất $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ ổn định từ đó làm chậm quá trình khử bạc và định hướng các dây phát triển dị hướng hiệu quả.

3.3. Đặc tính quang và điện của AgNWs



Hình 3. Độ truyền qua của các điện cực trong suốt AgNWs với tỷ lệ mol KBr/NaCl khác nhau



Hình 4. Điện trở bề mặt và giá trị FOM của các mẫu AgNWs với sự thay đổi tỷ lệ KBr/NaCl

Hình 3 trình bày phổ truyền qua UV-Vis của các điện cực dựa trên AgNWs với tỷ lệ mol KBr/NaCl khác nhau lần lượt là 0:0; 0:1; 0,5:1; 1:1; 2:1 và 1:0. Khi nồng độ KBr tăng, độ truyền qua của các mẫu gần như không thay đổi do số lần in gát là như nhau. Giá trị độ truyền qua nằm trong khoảng từ 77,60% đến 81,03%. Đối với các điện cực trong suốt, hai thông số quan trọng nhất để đánh giá đặc tính quang điện là độ truyền qua và điện trở bề mặt. Trong đó, điện trở bề mặt phản ánh khả năng dẫn điện của điện cực dẫn điện trong suốt. Thông thường, độ truyền qua và độ dẫn điện có mối quan hệ tỷ lệ nghịch là khi độ truyền qua tăng thì độ dẫn điện giảm (hay điện trở bề mặt tăng). Vì vậy, để đánh giá toàn diện chất lượng của điện cực trong suốt, người ta thường sử dụng hệ số chất lượng FOM (Figure of Merit), được xác định theo công thức (1):

$$FOM = \frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{OP}} = \frac{188.5}{R_{sh} \cdot (T^{-\frac{1}{2}} - 1)} \quad (1)$$

Trong đó, T là độ truyền qua của điện cực AgNWs tại bước sóng 550 nm, R_{sh} là điện trở bề mặt của điện cực, σ_{OP} là độ dẫn quang và σ_{DC} là độ dẫn điện một chiều của điện cực AgNWs tại bước sóng 550 nm. Tỷ số σ_{OP}/σ_{DC} chính là hệ số chất lượng FOM, được sử dụng để đánh giá chất lượng của các điện cực trong suốt. Đối với TCE, giá trị FOM càng cao thì chất lượng điện cực càng tốt.

Đối với màng mỏng, điện trở bề mặt là tỷ số của điện trở suất chia cho bề dày màng, có đơn vị là $\Omega/\square$. Ý nghĩa vật lý của điện trở bề mặt là đặc trưng cho sự cản trở dòng điện dịch chuyển theo bề mặt, thay vì phương vuông góc với màng (độ dày). Điện trở bề mặt của màng được đo bằng phương pháp bốn mũi dò, sử dụng bốn điện cực (1, 2, 3 và 4) được đặt cách đều nhau và tiếp xúc nhẹ với bề mặt màng nhờ hệ thống đệm lò xo để tránh làm hỏng mẫu. Trong đó, hai đầu dò ngoài cùng (1 và 4) được sử dụng để cung cấp dòng điện I , trong khi hai đầu dò ở giữa (2 và 3) được sử dụng để đo điện áp chênh lệch ΔV giữa hai đầu dò này. Để thủy tinh sử dụng có điện trở đủ lớn do đó đảm bảo rằng phần lớn dòng điện đi qua hai đầu dò bên ngoài (1 và 4) sẽ chạy qua màng mỏng. Đồng thời, trở kháng đầu vào của vôn kế phải rất lớn so với trở kháng của màng nhằm đảm bảo không cho dòng điện chạy qua hai đầu dò bên trong. Nhờ đó, điện áp đo được chính là điện áp chênh lệch giữa hai đầu dò 2 và 3. Khi đó, điện trở bề mặt được xác định theo công thức (2):

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} \approx 4,53236 \frac{\Delta V}{I} \quad (2)$$

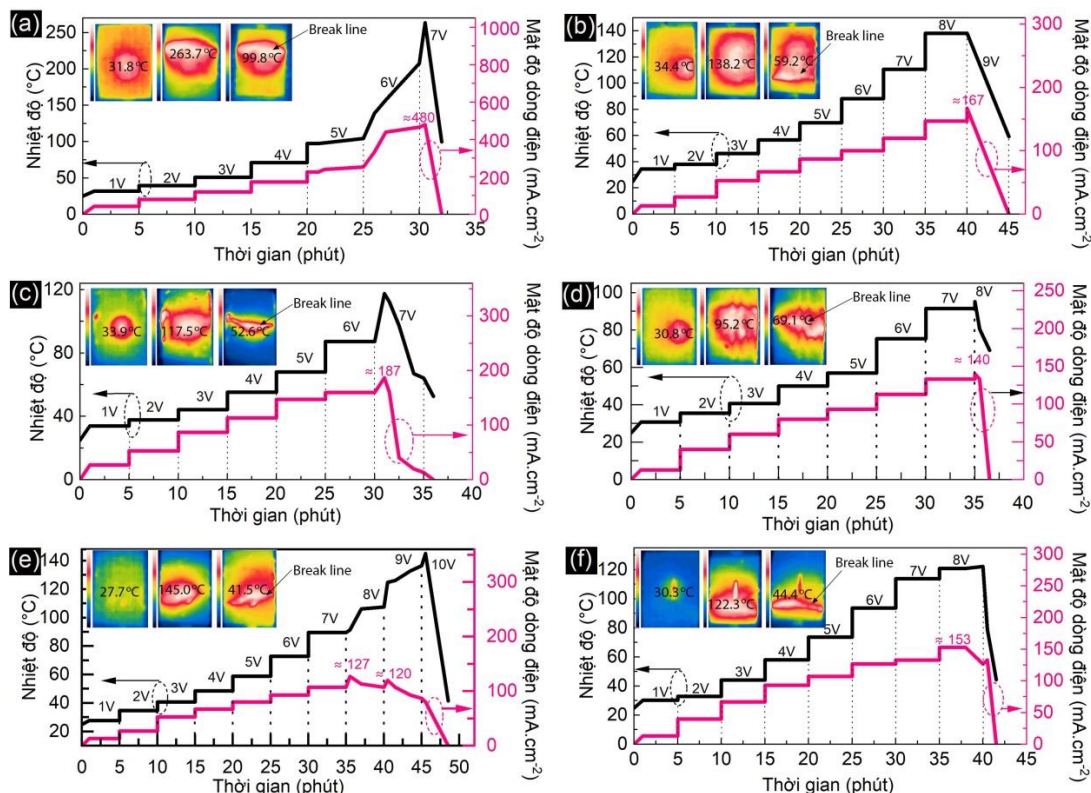
Hình 4 mô tả mối quan hệ giữa điện trở bề mặt R_{sh} (thang log) và giá trị FOM của các điện cực AgNWs với các tỷ lệ mol KBr/NaCl khác nhau. Khi KBr/NaCl = 0:0, điện cực AgNWs có R_{sh} rất cao và giá trị FOM khá thấp (Bảng 1). Điều này là do khi không có ion halogen, quá trình tạo

mầm rất khó kiểm soát và quá trình hình thành dây diễn ra không thuận lợi. Khi $\text{KBr}/\text{NaCl} = 0:1$, điện trở bề mặt giảm đáng kể so với mẫu không có các ion halogen. Khi $\text{KBr}/\text{NaCl} = 0,5:1$, điện cực AgNWs cho giá trị điện trở bề mặt thấp nhất khoảng $24 \Omega/\square$ với giá trị FOM tối ưu nhất khoảng 60. Tuy nhiên, khi nồng độ ion Br^- và Cl^- tăng, điện trở bề mặt có xu hướng tăng rất nhanh và giá trị FOM thu được rất thấp. Nguyên nhân là do khi nồng độ ion Br^- và Cl^- cao khiến nồng độ ion Ag^+ trong dung dịch tăng lên rất nhanh, dẫn đến hình thành kết tủa AgBr và ức chế quá trình hình thành dây. Ngoài ra, khi nồng độ ion Br^- lớn, các mặt mạng của mầm bạc bị thụ động hóa hoàn toàn, từ đó hình thành nhiều hạt lớn làm giảm khả năng dẫn điện của điện cực AgNWs [14], [17]. Bảng 1 thể hiện giá trị FOM, R_{sh} và T tại bước sóng 550 nm tại tỉ lệ mol KBr/NaCl khác nhau.

Bảng 1. Giá trị FOM, R_{sh} và độ truyền qua tại bước sóng 550 nm tại tỉ lệ mol KBr/NaCl khác nhau

KBr/NaCl	FOM	$R_{sh} (\Omega/\square)$	$T_{550} (\text{nm})$
0:0	0,17	8000	77,6
0:1	14,53	117,01	81,03
0,5:1	59,55	24,67	78,55
1:1	20,31	81,22	80,54
2:1	0,06	26370	79,81
1:0	0,00006	24024000	78,65

3.4. Đặc tính nhiệt của AgNWs



Hình 5. Nhiệt độ và mật độ dòng điện của các điện cực AgNWs với các tỉ lệ mol KBr/NaCl khác nhau: (a) 0/0, (b) 0/1, (c) 0.5/1, (d) 1/1, (e) 2/1, (f) 1/0. Thứ tự ảnh hồng ngoại từ trái qua phải: ở 1V, nhiệt độ cao nhất trước khi đứt gãy, sau khi đứt gãy

Để khảo sát đặc tính nhiệt của điện cực AgNWs, các điện cực với các tỉ lệ mol KBr/NaCl khác nhau được áp điện với điện áp khác nhau lần lượt là 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 và 9 V được duy trì trong 5 phút trong điều kiện không khí. Nhiệt độ Joule sinh ra trong quá trình áp điện được đo

bằng camera hồng ngoại. Hình 5 mô tả nhiệt độ, mật độ dòng điện và ảnh camera hồng ngoại của các điện cực AgNWs với các tỷ lệ mol KBr/NaCl khác nhau lần lượt là 0:0; 0:1; 0,5:1; 1:1; 2:1 và 1:0. Hình ảnh camera hồng ngoại mô tả lần lượt tại nhiệt độ ban đầu, nhiệt độ cao nhất và hình ảnh đường đứt gãy (break line) của điện cực AgNWs. Ở tỷ lệ mol KBr/NaCl = 0:0, mẫu có khả năng chịu được nhiệt và điện áp lớn nhất. Tuy nhiên, do không có các ion halogen, sản phẩm thu được là các dây nano có đường kính lớn và chiều dài ngắn, dẫn đến số điểm tiếp xúc giữa các dây tăng lên. Phần lớn điện áp cung cấp rơi trên các điểm tiếp xúc, gây ra nhiệt cục bộ và dễ gây đứt gãy khi điện áp cao. Kết quả thu được cho thấy mẫu có thời gian chịu điện áp ngắn nhất trong tất cả các mẫu, với tổng thời gian từ lúc bắt đầu đến khi cường độ dòng điện về 0 A là khoảng 30 phút và nhiệt độ cao nhất đo được là 263,7 °C. Khi tỉ lệ KBr/NaCl = 0:1 (Hình 5.b), ion Cl^- tạo kết tủa AgCl trong dung dịch và giúp kiểm soát tốc độ giải phóng ion Ag^+ , từ đó thúc đẩy sự hình thành dây và giảm điện trở bề mặt. Tuy nhiên, nhiệt độ của mẫu thấp hơn so với mẫu không có muối halogen và nhiệt độ cao nhất đo được là 138 °C do điện trở bề mặt thấp hơn. Tại tỉ lệ mol KBr/NaCl = 0,5:1, mẫu có mật độ dòng điện cao nhất ở cùng một giá trị điện áp so với các mẫu b, d, e, f. Ở điện áp 6 V, các mẫu b, d, e, f có mật độ dòng điện trong khoảng từ 93 - 127 (mA.cm^{-2}), trong khi mẫu gồm 0,5 ml KBr và 1 ml NaCl có giá trị mật độ dòng điện lên tới 160 (mA.cm^{-2}). Do đó, tỷ lệ mol KBr/NaCl tối ưu để tổng hợp dây nano bạc bằng phương pháp polyol là 0,5:1.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công dây nano bạc với đường kính từ 30 nm đến 40 nm và chiều dài có thể lên tới 30 μm . Đáng chú ý, sản phẩm thu được chỉ gồm dây nano bạc tinh khiết và không bao gồm các hạt tinh thể nano $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ không mong muốn. Kết quả nghiên cứu cho thấy các ion Br^- và Cl^- đóng vai trò then chốt trong quá trình hình thành và kiểm soát đường kính của dây nano bạc. Tuy nhiên, khi nồng độ ion halogen cao, các hạt nano $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ không mong muốn có thể xuất hiện do ion halogen thụ động hóa toàn bộ các mặt tinh thể của mầm bạc. Tỷ lệ mol tối ưu giữa Br^- và Cl^- là 0,5:1. Ở tỷ lệ này, dây nano bạc có độ tinh khiết cao, đường kính nhỏ, với điện trở bề mặt khoảng 24 $\Omega/\square$ trong khi độ truyền qua tại bước sóng 550 nm xấp xỉ 80% dẫn đến giá trị FOM cao đạt khoảng 60. Các kết quả thu được cho thấy dây nano bạc có độ dẫn điện và độ truyền qua cao có tiềm năng lớn trong việc thay thế các điện cực trong suốt dẫn điện truyền thống.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) trong đề tài mã số T2023-TĐ-022.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] P. Gayathri *et al.*, "Enhancing photovoltaic applications through precipitating agents in ITO/CIS/CeO₂/Al heterojunction solar cell," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 168, 2024, Art. no. 112866.
- [2] G. R. Pisharody *et al.*, "A generic approach for aligning liquid crystals using solution-processed 2D materials on ITO-free surfaces," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 12, no. 28, pp. 10707–10717, 2024.
- [3] Y. Pu *et al.*, "ITO AlGaIn/GaN Ultraviolet broadband photodetector with exceeding responsivity beyond the ITO transmittance limitation," in *IEEE Electron Device Letters*, vol. 45, no. 3, pp. 472–475, 2024.
- [4] Y. Li *et al.*, "A review on transparent electrodes for flexible organic solar cells," *Coating*, vol. 14, no. 8, 2024, Art. no. 1031.
- [5] P. Wang *et al.*, "Highly stable graphene-based flexible hybrid transparent conductive electrodes for organic solar cells," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 3, 2022, Art. no. 2101442.
- [6] Y. Xia *et al.*, "Beyond flexibility: transparent silver nanowire electrodes on patterned surfaces for reconfigurable devices," *Advanced Engineering Materials*, vol. 26, no. 1, 2024, Art. no. 2301165.

-
- [7] W. You *et al.*, "Research progress on the stability of transparent conductive films for silver nanowires," *Microelectronics Reliability*, vol. 156, 2024, Art. no. 115394.
- [8] A. Madeira *et al.*, "Rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for high performance transparent electrodes," *Nanoscale Adv.*, vol. 2, no. 9, pp. 3804–3808, 2020.
- [9] H. Mao *et al.*, "Halide-salt-free synthesis of silver nanowires with high yield and purity for transparent conductive films," *ACS Omega*, vol. 8, no. 8, pp. 7607–7614, 2023.
- [10] Z. Fan *et al.*, "Synthesis and the growth mechanism of ultrafine silver nanowires by using 5-chloro-2-thienylmagnesium bromide as the additive," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 59, pp. 37063–37066, 2021.
- [11] Y. Li *et al.*, "Morphology-controlled silver nanowire synthesis using a cocamidopropyl betaine-based polyol process for flexible and stretchable electronics," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 36, pp. 21369–21374, 2020.
- [12] M. Gholami *et al.*, "Chemically-stable flexible transparent electrode: gold-electrodeposited on embedded silver nanowires," *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 11, 2023, Art. no. 1751.
- [13] D. Bellet *et al.*, "Transparent electrodes based on silver nanowire networks: From physical considerations towards device integration," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 6, 2017, Art. no. 570.
- [14] Y. Rui *et al.*, "Understanding the effects of NaCl, NaBr and their mixtures on silver nanowire nucleation and growth in terms of the distribution of electron traps in silver halide crystals," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 3, 2018, Art. no. 161.
- [15] A. A. Salam *et al.*, "Preparation of silver nanowires with controlled parameters for conductive transparent electrodes," *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, 2024, Art. no. 20986.
- [16] A. A. M. Alqanoo *et al.*, "Synthesis and Deposition of Silver Nanowires on Porous Silicon as an Ultraviolet Light Photodetector," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 2, 2023, Art. no. 353.
- [17] L. Cao *et al.*, "Rapid and facile synthesis of high-performance silver nanowires by a halide-mediated, modified polyol method for transparent conductive films," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, 2020, Art. no. 1139.
- [18] R. R. Da Silva *et al.*, "Facile Synthesis of Sub-20 nm Silver Nanowires through a Bromide-Mediated Polyol Method," *ACS Nano*, vol. 10, no. 8, pp. 7892–7900, 2016.
- [19] P. Zhang *et al.*, "Behind the role of bromide ions in the synthesis of ultrathin silver nanowires," *Mater. Lett.*, vol. 213, pp. 23–26, 2018.