

反应体系粘度对多元醇法制备银纳米线的影响

王 洁, 堵永国*, 王 震

(国防科学技术大学 空天科学学院, 长沙 410073)

摘 要: 在多元醇还原制备银纳米线(AgNW)的反应中, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定剂发挥着“软模板”的作用。通过加入不同相对分子量的 PVP, 研究其加入量对制备 AgNW 的影响。结果表明, PVP 通过改变体系的粘度影响 AgNW 的直径、线长和产率。在一定粘度范围内(2.5~7.5 mPa·s), AgNW 的直径基本稳定(约 30 nm); 线长大致随反应体系粘度增加呈现先增后减的趋势, 最长平均线长在中粘度(约 3 mPa·s)获得, 其中加入 PVP K60 时可在中粘度获得最大平均线长(16 nm); 粘度通过控制溶液中的传质作用影响副产物比例, 当粘度很低(<2.5 mPa·s)或很高(>7.5 mPa·s)时, 颗粒和短棒副产物比例大。

关键词: 材料物理与化学; 银纳米线; 粘度; 聚乙烯吡咯烷酮; 多元醇法

中图分类号: TG146.3⁺2, TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)04-0006-07

Effect of Viscosity of the Reaction Solution on the Profiles of Silver Nanowires Prepared by Using the Polyol Reduction Method

WANG Jie, DU Yongguo*, WANG Zhen

(College of Aerospace Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Polyvinylpyrrolidone (PVP) acts as a "soft template" in the preparative reaction of silver nanowires (AgNW) using polyalcohol reduction. The effect of PVP on AgNW profiles was investigated by adding different relative molecular weights and different quantities of PVP. The results show that PVP affects the diameter, length and yield of AgNW via changing the viscosity of the system. The diameter of AgNW is basically fixed (at about 30 nm) in a certain range of viscosity from 2.5 to 7.5 mPa·s. AgNW tends to lengthen at first and then to shorten as the viscosity of the reaction system continues to rise. The maximum average length (16 nm) can be achieved at the moderate viscosity level (~3 mPa·s) when PVP K60 is used. The viscosity controls the mass transfer in the solution, and further affects the byproduct ratio. The resulting nanowires will be accompanied by a high ratio of particle or short-rod byproducts when the concentration is below 2.5 mPa·s or above 7.5 mPa·s.

Key words: materials physics and chemistry; silver nanowire (AgNW); viscosity; poly(vinylpyrrolidone) (PVP); polyol method

银纳米线(Silver nanowire, AgNW)透明电极作为新一代的透明导电材料, 在太阳能电池^[1-3]、触摸屏^[4-5]、有机发光二极管(OLED)^[6-8]等器件上具有较大的应用潜力, 被认为是最可能替代氧化铟锡(ITO)透明电极的材料^[9]。AgNW 透明电极由 AgNW 随机网络构成, 随机分布的 AgNW 相互搭接形成网络通

路。AgNW 的尺寸被认为是影响网络的导电透光等性能的关键因素^[10]。目前, 多元醇还原法被广泛用于制备 AgNW。该方法工艺简单、生产效率高且成本较低。在该方法中, 硝酸银(AgNO₃)作为 Ag 的先驱体, 是 AgNW 中的 Ag 单质来源, 多元醇物质如乙二醇(EG)不仅充当还原剂也充当体系的溶剂, 高

收稿日期: 2016-07-30

第一作者: 王 洁, 男, 硕士研究生, 研究方向: 电子材料。E-mail: wangjie14@nudt.edu.cn

*通讯作者: 堵永国, 男, 教授, 研究方向: 电子材料。E-mail: nudtdyg@126.cn

分子物质如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)被认为起到AgNW生长的“软模板”作用^[11],此外在一步合成中还需要预添加晶核或者形核剂如Cl⁻离子等。

Sun 等人^[12]2002年从制备金纳米结构体的研究中受到启发,在反应体系中PVP包裹纳米结构体,防止纳米结构团聚并作为AgNW生长的软模板。PVP从此也成为了多元醇法制备AgNW的必备反应物,起到不可替代的关键作用。PVP的软模板作用源于其高分子结构的一些特性:PVP分子链侧基上的氧原子被认为可以与AgNW表面Ag原子结合产生较强的范德华力^[13]。由于AgNW的侧面为十面体孪晶(MTP)的(110)面,比端面(111)面的能量更高因此PVP更倾向于与侧面结合,起到“软模板”的作用^[11]。

“软模板”理论能够较好地解释PVP的加入量对AgNW尺寸的影响。但在PVP分子量对AgNW尺寸影响的研究^[13-14]中发现,同样加入量的条件下,大分子量PVP的体系生成的AgNW更加细长且副产物,如银纳米颗粒(Silver nanoparticle, AgNP),更少。对于这一现象,研究者们试图用“软模板”理论进行解释,并猜测可能是AgNW沿着PVP的分子链轴向生长,因此PVP链越长越能得到长的AgNW。但也有不少的研究结论与之不相符,发现AgNW的长径比并非随PVP分子量的增大而更长,规律比较复杂。由此可见“软模板”理论尚不完善,由于高分子在溶液中有增粘的作用,在大粘度体系中粘度的大小将影响Ag⁺或Ag等粒子的传质过程进而影响最终产物的尺寸及形貌,因此本文试图从增粘作用的角度来研究PVP的作用,结合“软模板”理论,探究PVP的加入量及PVP的分子量对生成AgNW的尺寸和副产物产出量的影响。

1 实验

1.1 试剂与实验设备

试剂:PVP K30(相对分子量(M_r)4万,分析纯,天津大茂试剂)、PVP K60(M_r =36万,工业纯,北京恒成兴盛科技)、PVP K90(M_r =130万,分析纯,阿拉丁试剂);AgNO₃(分析纯,湖南高纯化学试剂);乙二醇(分析纯,天津富宇精细化工);NaCl(分析纯,天津大茂试剂);KBr(分析纯,北京试剂)。

设备:集热式磁力搅拌加热器(常州普天仪器DF-101S);数显旋转粘度计(上海地学仪器NDJ-5S);高速离心机(长沙平凡仪器TG16-II);光

学金相显微镜(Zeiss公司AXZO scope A1型);场发射扫描电镜(FEI公司Quanta FEG 250型和日立公司Hitachi S4800型SEM)。

1.2 AgNW 制备

本研究目的是考察反应体系粘度对反应产物的影响,实验设计如下:

1) 3种PVP相同粘度反应体系制备AgNW实验:用不同分子量的PVP,调整PVP含量使反应体系的粘度相同,在设定的温度及时间条件下制备AgNW。将PVP K30、K60、K90分别配制成1.5、0.5和0.2 mol/L的乙二醇溶液,按照一定浓度配制好AgNO₃、NaCl和KBr的乙二醇溶液;在3个烧杯中依次加入配制好的AgNO₃溶液50 mL、PVP溶液50 mL、乙二醇125 mL、NaCl溶液20 mL和KBr溶液10 mL,用玻璃棒搅匀后转移到250 mL三口烧瓶中,在120℃恒温油浴中反应,4 h后反应结束,停止加热。

2) 不同粘度反应体系制备AgNW实验:在a、b、c、d 4个烧杯中加入反应物的乙二醇溶液。在4个烧杯中AgNO₃溶液、NaCl溶液和KBr溶液的加入量均相同,分别为50、20、10 mL。PVP的加入量由a~d依次增大,分别为5、50、100、175 mL,乙二醇的加入量则相应依次减少,使反应体系的总体积控制在255 mL。用玻璃棒搅匀各烧杯中反应物,在旋转粘度计下测量室温粘度后,转移至三口烧瓶中置于120℃恒温油浴中反应4 h后停止加热。转移到烧杯后测试120℃下的粘度。

产物的分离和洗涤:用10 mL离心管取样3 mL,加酒精至10 mL,摇匀后10000 r/min离心10 min,倒去上部液体,加酒精至10 mL摇匀,4000 r/min离心10 min,倒去上部液体再次加酒精,4000 r/min离心10 min,倒去上部液体,加酒精稀释至6 mL,摇匀制成分散液。

1.3 观测与表征

1) 光学显微观察:取分散液滴涂于玻璃片上,干燥后在金相显微镜下观察,获得显微图像。

2) SEM观察:取分散液滴涂于硅片上,干燥后在扫描电镜下进行观察,获得SEM图像。

3) 使用Image-pro plus图像处理软件对光学和SEM照片进行产物尺寸和产物中副产物含量测量统计:在1000倍金相显微照片中取约200根AgNW进行线长量取;在10万倍SEM照片中取约200根AgNW进行直径量取。使用软件的区域面积测量功能测量4万倍SEM照片中AgNW和AgNP的所占

面积，计算面积占比近似得到质量占比。

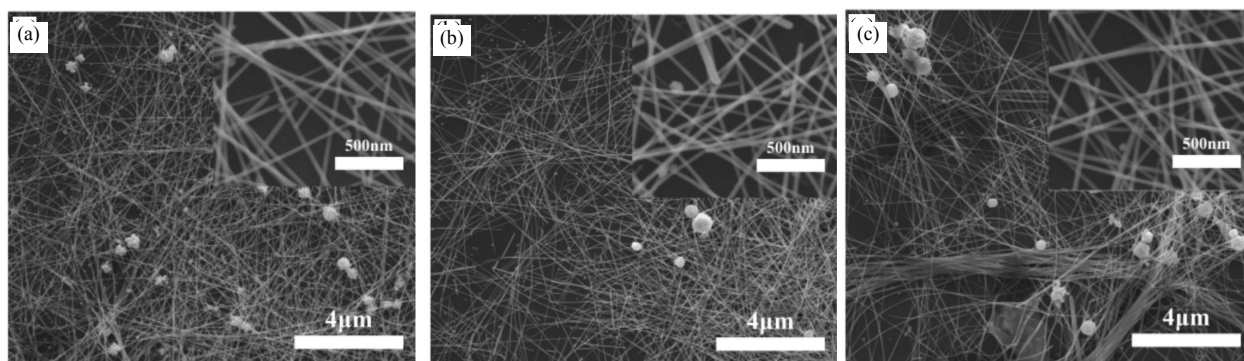
2 结果与讨论

2.1 相同粘度下加入不同 PVP 所得 AgNW 的比较

相同体系粘度(120℃下的粘度约为 2.5 mPa·s)下，用不同分子量的 PVP 制备 AgNW 实验中，体

系中加入不同分子量的 PVP，制备出的 AgNW 的形貌并无明显差别(如图 1 所示)，且副产物(如颗粒)的产量也基本相同。

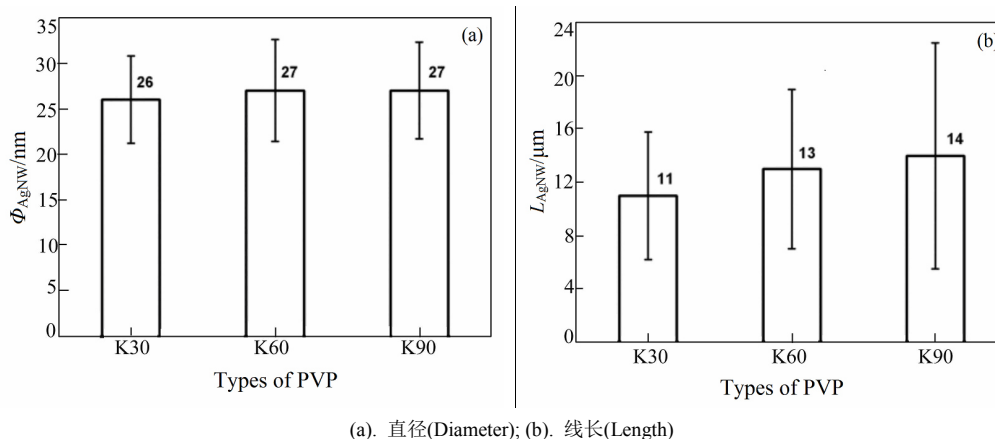
量取 SEM 图像中 AgNW 的尺寸，得到的直径和线长的平均值和波动范围如图 2 所示。



(a). K30 ($M_n=40000$); (b). K60 ($M_n=360000$); (c). K90 ($M_n=1300000$)

图 1 不同分子量 PVP 制得的银纳米线的扫描电镜图像(粘度为 2.5 mPa·s)

Fig.1 SEM images of AgNWs synthesized with different types of PVP (viscosity:2.5 mPa·s)



(a). 直径(Diameter); (b). 线长(Length)

图 2 不同种类 PVP 制备所得银纳米线的尺寸

Fig.2 Sizes of AgNW prepared with different types of PVP

由图 2 可见，在粘度相同(约 2.5 mPa·s)的情况下，AgNW 的直径约为 27 nm，不同种类 PVP 相对分子量的不同并不影响直径；随着 PVP 分子量的增大，线长(约 11~14 μm)稍有增加。这可能是因为需要维持粘度相同，大分子量的 PVP 加入量比小分子量的 PVP 少，对 AgNW 的生长抑制减轻。说明粘度可能是影响 AgNW 尺寸的一个重要因素。

2.2 粘度变化对 AgNW 产物的影响

2.2.1 形貌分析

在制备中改变不同种类 PVP 的加入量，体系在 120℃时的粘度如表 1 所列。

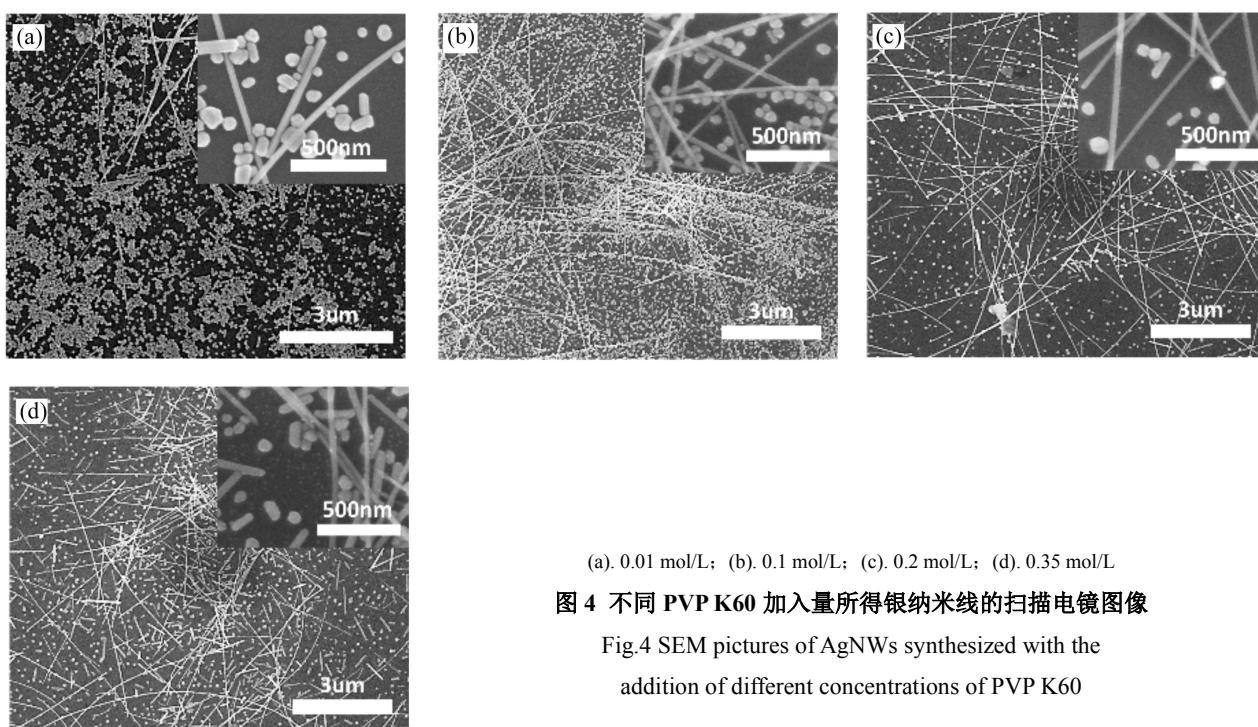
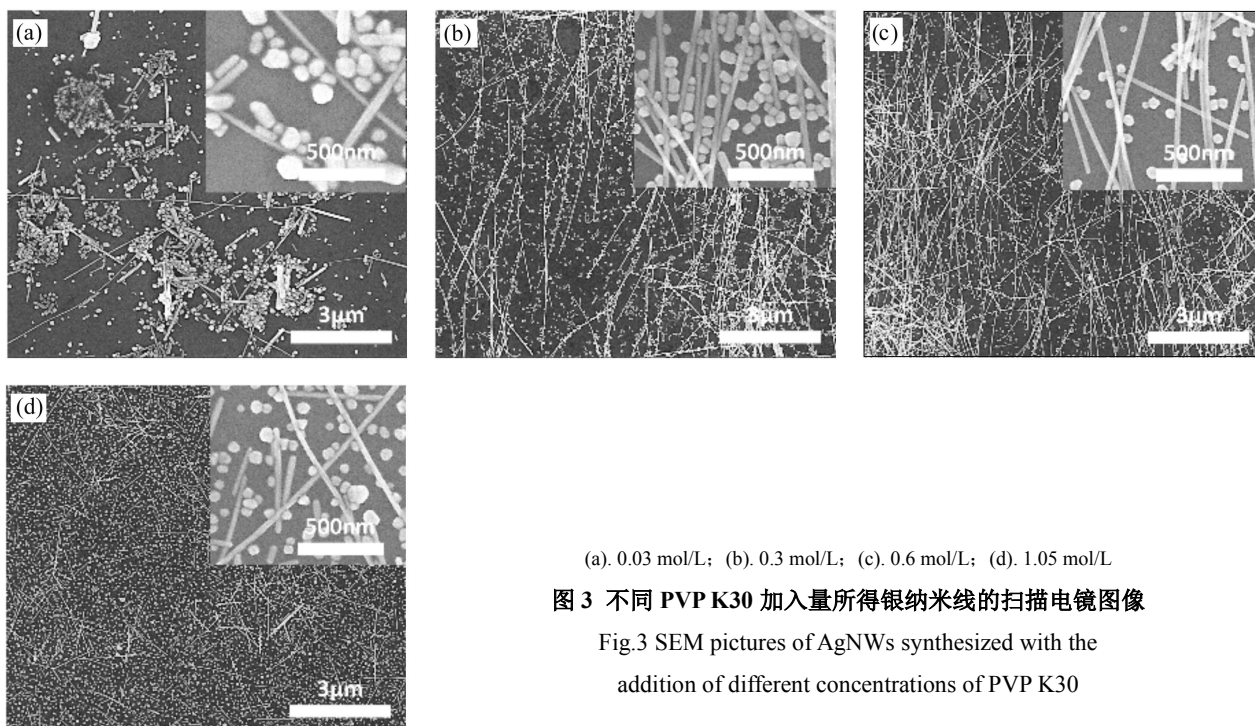
表 1 不同种类 PVP 加入量对应的体系粘度(120℃)

Tab.1 The viscosities of the reacting solution with the addition of different concentrations and types of PVP (at 120℃)

PVP Type	Item	Data				
K30	$c_{PVP}/(\text{mol/L})$	0.03	0.3	0.6	1.05	
	Viscosity/ $(\text{mPa}\cdot\text{S})$	1.53	2.53	3.58	5.83	
K60	$c_{PVP}/(\text{mol/L})$	0.01	0.1	0.2	0.35	
	Viscosity/ $(\text{mPa}\cdot\text{S})$	1.54	2.84	5.97	7.27	
K90	$c_{PVP}/(\text{mol/L})$	0.004	0.04	0.08	0.14	
	Viscosity/ $(\text{mPa}\cdot\text{S})$	1.55	2.34	3.91	6.27	

对反应过程前后的粘度测试结果表明, 温度恒定时反应体系的粘度基本不变, 因此反应前或反应后体系粘度的测量值即可代表体系的粘度。由于反应体系中溶剂乙二醇的粘度不变, 因此体系的粘度由加入其中的 PVP 决定。

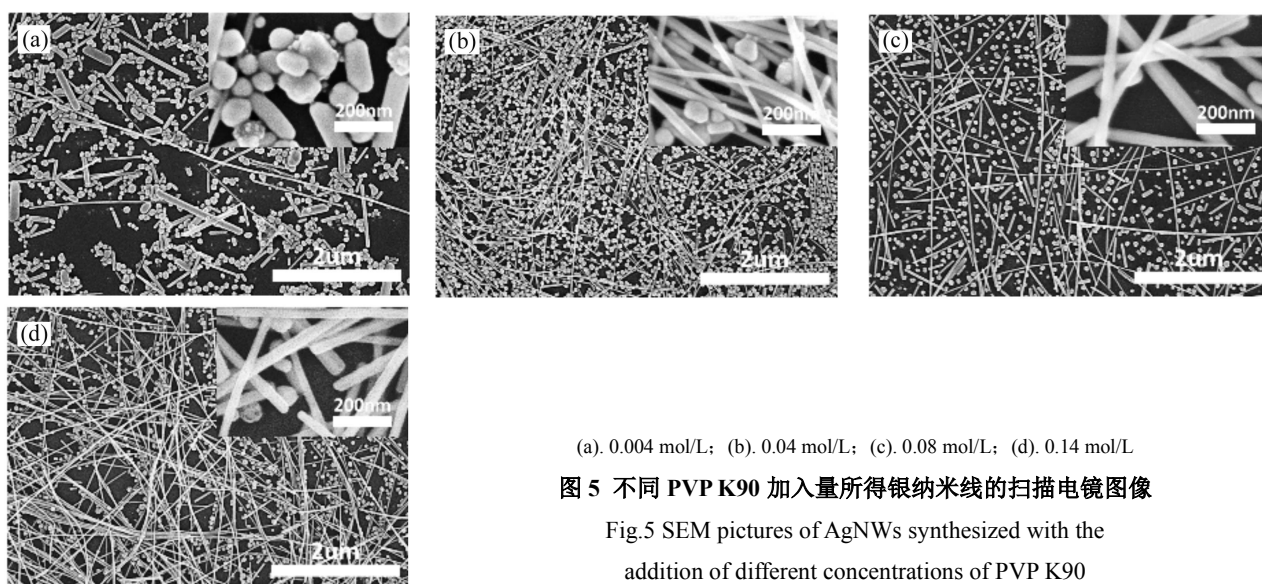
由表 1 可见, PVP 种类不变时其含量越高体系的粘度越大; 含量相同时, PVP 分子量越大, 体系的粘度越大。用扫描电镜对加入不同 PVP 浓度的 K30、K60 和 K90 制备所得 AgNWs 的形貌分别进行观测, 结果如图 3、4 和 5 所示。



由图 3 可见,加入 K30 PVP 调整粘度,当 K30 浓度很低(0.03 mol/L)时,产物中颗粒和短棒(长径比 $(L/\Phi)<10$)的比例较大,生成 AgNW 较少(图 3(a));当 K30 浓度增大到 0.3 mol/L 时(图 3(b)),尽管颗粒仍然较多,但生成了较多的 AgNW 长线($L/\Phi>50$);K30 的浓度增大到 0.6 mol/L 后颗粒生成量 AgNW 长线比例进一步提高(图 3(b));继续增大 K30 的浓度,则生成的 AgNW 变短,颗粒产出增多(图 3(c))。

由图 4 可见,加入 K60 PVP 调整粘度,当 K60

浓度很低(0.01 mol/L)时,产物中的颗粒较少,大量的短粗 AgNW 或银纳米棒生成;当 K60 浓度增大至 0.1 mol/L 时,产物中 AgNW 线长增大,且直径变小,AgNP 大量生成(图 4(b));K60 浓度增至 0.2 mol/L 时,AgNW 短线的比例增加,颗粒比例减小,长线比例变化不明显(图 4(c));继续增大 K60 浓度至 0.35 mol/L,则短线进一步增多,颗粒进一步减少(图 4(d))。



(a). 0.004 mol/L; (b). 0.04 mol/L; (c). 0.08 mol/L; (d). 0.14 mol/L

图 5 不同 PVP K90 加入量所得银纳米线的扫描电镜图像

Fig.5 SEM pictures of AgNWs synthesized with the addition of different concentrations of PVP K90

由图 5 可见,加入 K90 PVP 调整粘度,当 K90 浓度很小时(0.004 mol/L),大部分的产物都是颗粒和短棒,直径都较大,AgNW 产出非常少(图 5(a));K90 浓度增至 0.04 mol/L 时,生成 AgNW 的比例提高,但大部分产物仍然是颗粒和短棒(图 5(b));K90 的浓度增至 0.08 mol/L 时,颗粒减少,短棒增多,

AgNW 的产出比例增高;K90 浓度增至 0.14 mol/L 得到的产物特征和 0.08 mol/L 时差别不大。

2.2.2 直径和线长分析

用制备所得 AgNW 的 SEM 照片和金相照片分别测量,得到的不同种类 PVP 浓度下 AgNW 直径和线长数据,结果如图 6 所示。

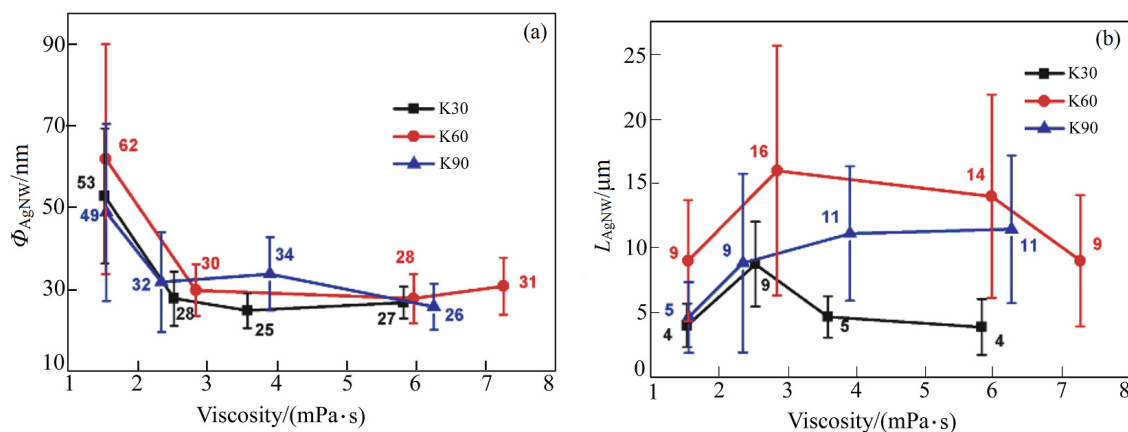


图 6 不同粘度下制备所得银纳米线的直径(a)和线长(b)

Fig.6 The diameters (a) and lengths(b) of AgNWs prepared under the different viscosity conditions

由图 6(a)可见,不同分子量 PVP 体系下粘度对直径的影响结果趋于一致:在较低粘度下,体系生成的 AgNW 直径较大(约 50 nm)且分布较宽(30~90 nm);当粘度升高至一定值(2.5~7.5 mPa·s)以后,直径降至 30 nm 左右,分布较窄并保持稳定,不随粘度增大而发生较大变化。由此可见,体系粘度的变化基本不影响 AgNW 的直径,粘度非常小时直径之所以较大,事实上是因为 PVP 浓度太低无法对 AgNW 实现有效包覆所致,此时可用“软模板”理论进行解释。

由图 6(b)可见,在 K30 和 K60 体系中,粘度对 AgNW 线长的影响结果相近,当粘度从很低值(1.5 mPa·s)极小增大时,AgNW 的线长出现了先增后减的变化,即最长 AgNW 的产生点处于中间粘度。中间粘度产生最长 AgNW 是容易理解的,因为低粘度下对溶液中的离子输运没有限制,Ag 单质的核各向生长的阻力都不大,呈现等轴生长的模式,最终长成颗粒状;而高粘度下由于包覆作用的加剧,短程扩散都已经受到了强烈抑制以至于 Ag⁺难以输送至反应点,还原反应受到抑制,最终 Ag 的晶核只可有限生长故无法成线。在 K90 体系中,之所以没有出现高粘度下 AgNW 线长下降的现象,原因可能是 K90 体系所涵盖的粘度范围还不够宽,继续增大粘度便会出现线长的下降。

2.2.3 产物分析

使用 Image-pro plus 软件的分类区域面积计算功能近似算出不同粘度下生成产物中 AgNW 的比例,结果如图 7 所示。

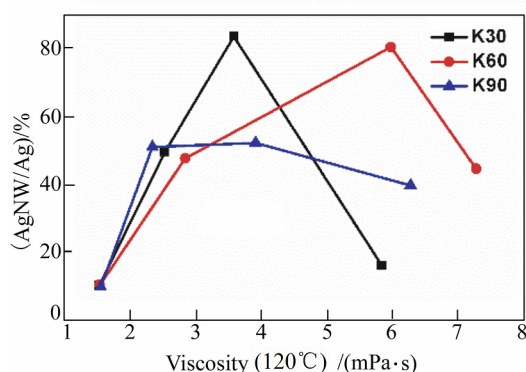


图 7 不同粘度下制备所得银纳米线产率

Fig.7 Yields of AgNWs in different viscosity systems

从图 7 可见,3 种不同分子量的 PVP 得到基本相同的结果,即当粘度非常小时,AgNW 在 Ag 产物中的占比较小,大量的副产物生成。随着粘度增大,AgNW 的占比先增加,但粘度较大时,AgNW

的占比反而减小。

在本研究中,PVP 的最低浓度为 0.004 mol/L (K90),此时体系粘度与纯乙二醇的粘度非常接近。在此条件下,AgNW 虽然在 Ag 产物中占比小但仍生成;如果完全不加 PVP,AgNW 则无法生成,只在烧瓶底部出现粉末状的 Ag 的沉降体,烧杯上部母液仍然清澈如初。这说明 PVP 是必不可少的,且在低浓度下它发挥的是选择性包覆的作用而不是调节粘度的作用。另一方面,有研究证明^[15]当 PVP 浓度很高(PVP K60, 浓度 1.2 mol/L),体系粘度非常大时,AgNW 也难以生成。可见 PVP 的增粘效应对 AgNW 产物的影响只在一定浓度范围内发挥作用,在低浓度和高浓度的两端 PVP 主要对 AgNW 的包覆发挥作用。

粘度对副产物的影响可以用离子在溶液中的传质理论分析。对于含有 Ag⁺离子的母液体系,Ag⁺离子在其中的传输速度及距离等将影响生成的 Ag 纳米结构的尺寸和形貌。

1) 体系粘度小时,Ag⁺离子的扩散传输阻力小,能从更远的距离传输至反应点并还原成足够数量的 Ag 原子,易生成较粗大的晶种,最终长成直径大的短 AgNW 或 Ag 纳米棒(粗大的晶种因消耗较多 Ag 因此难以长长)。由于该过程速度快,因此偏离反应平衡过程,基本难以生成 MTP,因此生成较多粗大的 Ag 颗粒,AgNW 在产物中的比例较小。

2) 粘度增大后,Ag⁺离子的长程扩散受到抑制,因此只能扩散到就近的反应点处,生成的晶种较小;而且由于反应速度减缓,更接近平衡过程,生成更多的 MTP,最终生成的 AgNW 在 Ag 产物中的比例增大。实验过程显示,在粘度到达一定值后,继续增大粘度对 AgNW 的直径影响较小。其原因在于,在 PVP 能有效包覆 AgNW 的条件下,AgNW 的直径决定于 MTP 晶种的大小,而 MTP 晶种的最小尺寸决定于形核剂(Cl⁻、Cu²⁺等)的种类和浓度,因此粘度增大无法使晶种继续变小。但粘度继续增大,长程扩散受到抑制,会使 AgNW 平均线长变小,使得“短线拼接”的生长模式^[16]变得更加困难,产物中仍以短线居多。

3) 粘度进一步增大时,AgNP 的生成量增加,且尺寸比低粘度下生成的 AgNP 的尺寸小。分析认为,在高粘度下,高浓度 PVP 的封端作用和高粘度下的扩散受阻,使得多数晶种都只能缓慢等轴生长,因此难以生成 AgNW,且生成的 AgNP 的尺寸也比较小。

3 结论

在多元醇还原制备 AgNW 的反应中,体系粘度对产物有重要的影响。PVP 发挥着“软模板”的作用,通过改变体系粘度,影响 AgNW 产物尺寸和副产物产量。

1) 在一定粘度区间内,当粘度相当时,制备所得 AgNW 的形貌、尺寸并无明显差别,AgNP 等副产物的产量也基本相同。AgNW 的形貌和产率受 PVP 的种类(相对分子量)影响不大。

2) 当制备体系粘度较低(1.5 mPa·s)时,生成的 AgNW 直径较大且分布较宽;粘度在一定范围内(2.5~7.5 mPa·s)时,AgNW 直径在 30 nm 左右分布较窄且保持稳定。

3) 在 AgNW 直径保持稳定的制备体系所处的粘度范围内(2.5~7.5 mPa·s),随着粘度增加,AgNW 线长先增后减,在中间粘度取得最大线长。但中间粘度的 K60 体系中制得的 AgNW 的线长最大,在 2.8 mPa·s 左右粘度下线长为 16 μm 。

4) 粘度通过影响在溶液中的传质作用影响副产物(颗粒、短棒)等的产出量。在粘度非常小时生成较多的副产物,主要是短棒和大颗粒;粘度非常大时副产物也较多,主要是小颗粒以及少量的细短棒。粘度适中时,颗粒和短棒副产物可被控制在较低的比例。

参考文献

- [1] YANG L, ZHANG T, ZHOU H, et al. Solution-processed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes[J]. ACS appl mater interfaces, 2011, 3(10): 4075-4084.
- [2] CHEN C C, DOU L, ZHU R et al. Visibly transparent polymer solar cells produced by solution process[J]. ACS nano, 2012, 6(8): 7185-7190.
- [3] HARDIN B E, GAYNOR W, DING I K, et al. Laminating solution-processed silver nanowire mesh electrodes onto solid-state dye-sensitized solar cells[J]. Organic electronics, 2011, 12(6): 875-879.
- [4] MADARIA A R, KUMAR A, ZHOU C. Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens[J]. Nanotechnology, 2011, 22(24): 5201.
- [5] FRIED A T, TANAMACHI S W, ABRAHAMSON J T, et al. Qualification of silver nanowire transparent conductive films for touch panel applications[C]// IEEE, International Conference on Nanotechnology, 2014: 24-26.
- [6] YU Z, ZHANG Q, LI L, et al. Highly flexible silver nanowire electrodes for shape-memory polymer light-emitting diodes[J]. Advanced materials, 2011, 23(5): 664-668.
- [7] ZENG X Y, ZHANG Q K, YU R M, et al. A new transparent conductor: silver nanowire film buried at the surface of a transparent polymer.[J]. Advanced materials, 2010, 22(40): 4484-4488.
- [8] LI L, YU Z B, HU W, et al. Efficient flexible phosphorescent polymer light-emitting diodes based on silver nanowire-polymer composite electrode[J]. Advanced materials, 2011, 23(46): 5563-5567.
- [9] KUMAR A, ZHOU C. The race to replace tin-doped indium oxide: which material will win?[J]. ACS nano, 2010, 4(1): 11-14.
- [10] 张楷力, 堵永国, 王震. 透明电极用银纳米线尺寸与光电性能相关性综述[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 68-75.
ZHANG K L, DU Y G WANG Z. Review on relationship between optoelectronic properties and size of silver nanowire for transparent electrode[J]. Precious metals, 2016, 37(1): 68-75.
- [11] SUN Y, MAYERS B, THURSTON HERRICKS A, et al. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence[J]. Nano letters, 2003, 3(7): 955-960.
- [12] SUN Y, YIN Y D, MAYERS B T, et al. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO_3 with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone)[J]. Chemistry of materials, 2002, 14(11): 4736-4745.
- [13] SUN Y, XIA Y. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process[J]. Advanced materials, 2002, 14(11): 833-837.
- [14] LIN J Y, HSUEH Y L, HUANG J J. The concentration effect of capping agent for synthesis of silver nanowire by using the polyol method[J]. Journal of solid state chemistry, 2014, 214(214): 2-6.
- [15] 张楷力. 银纳米线的可控合成及其透明电极的性能表征[D]. 长沙: 国防科技大学, 2016.
ZHANG K L. Controllable synthesis of silver nanowire and performance in its transparent conductive electrode application[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2016.
- [16] KUO C L, HWANG K C. Nitrate ion promoted formation of Ag nanowires in polyol processes: a new nanowire growth mechanism[J]. Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids, 2012, 28(8): 3722-3729.