

纳米银线的制备方法综述

吴永谦, 张卜升, 陈昆昆, 孟晗琪, 操齐高
(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘 要: 纳米银线(AgNWs)由于其优良的导电性、导热性、柔韧性及纳米材料独特的尺寸效应有望替代 ITO 成为新一代的透明导电膜材料而引起广泛的关注。综述介绍了多元醇法、晶种法、水热法、模板法、湿化学法及其他一些化学制备 AgNWs 的方法, 提出由实验室制备向工业化批量生产的发展方向。

关键词: 纳米银线; 制备; 多元醇法; 晶种法; 水热法; 湿化学法

中图分类号: TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0108-04

A Review on Preparation Methods for Silver Nanowires

WU Yongqian, ZHANG Bosheng, CHEN Kunkun, MENG Hanqi, CAO Qigao
(Northwest Institute of Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Silver nanowires (AgNWs) have attracted considerable attention because of their excellent electrical conductivity, thermal conductivity, flexibility and unique size effects of nanomaterials, are expected to replace ITO as a new generation of transparent conductive film materials. Various synthesis of silver nanowires, such as polyol method, seeded method, hydrothermal method, wet chemical method and template method, were reviewed. The development trend of laboratory preparation to industrial production was put forward.

Key words: silver nanowires; preparation; polyol method; seeded method; hydrothermal method; wet chemical method; template method

透明导电膜(transparent conducting film, TCF)是一种具有良好透光性和导电性的材料, 广泛应用于有机发光二极管(OLED)、太阳能电池、平板显示器、触摸屏、智能玻璃等领域。氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)是目前主要的 TCF 材料^[1-2], 但 ITO 制备条件苛刻, 成本高, 柔性较差, 制备 ITO 所需的金属铟资源稀缺。因此, 寻找一种能够替代 ITO 的 TCF 材料成为研究热点。作为纳米材料的典型代表, 银纳米线(Ag nanowires, AgNWs)不仅具有金属银优良的导电性、导热性和耐弯曲性, 还具有纳米材料特有的尺寸效应。纳米银线具有高的长径比, 在光电相关的应用领域中有非常大的潜力, 在可见光透性和稳定性等方面表现出了良好的特性, 在透明

电极, 柔性显示薄膜, 及触摸屏等方面具有巨大的应用潜力, 是一种有望替代 ITO 的多功能材料^[3-4]。本文对纳米银线的制备方法进行了介绍。

1 多元醇法

多元醇法是在高温下, 通过多元醇将纳米银还原, 同时利用表面活性剂来防止胶体纳米结构的团聚。Sun^[5]揭示纳米银线的生长机理, 他们认为纳米银线的生长关键在于 PVP 覆盖作用从而形成了晶种, 硝酸银首先被还原成纳米银小颗粒, 然后聚集成大颗粒, 大颗粒形成直径均匀的纳米银棒。形成的银{100}平面通过与 PVP 分子中的氧原子或氮

原子之间的化学作用而紧密覆盖,同时 PVP 大分子与银{100}平面的相互作用比银{111}面更大,从而使得银生长为纳米银线。Chen^[6]等人认为,径向生长将优先于轴向再生,而新形成的纳米颗粒将首先被吸附在种子侧面裸露的{100}面上。此外,侧面的径向生长形成孪晶结构多边形截面。Tsuji 等^[7]对银纳米结构的合成的聚乙烯吡咯烷酮的链长度的影响研究,研究表明,通过改变 PVP 链长度可以控制银纳米结构的大小和形状,纳米银纳米颗粒的数量随着 PVP 链长的增加而迅速增加。Sahin 等^[8]发现,搅拌速率影响纳米银线的直径和长度。搅拌速度越快,AgNWs 直径和长度会变小。

2 晶种法

Sun^[9]等人以银或铂为晶种,用乙二醇为溶剂和还原剂,PVP 为分散剂,合成了长度 50 μm 、直径 30~40 nm 的 AgNWs。该方法的关键步骤是用合适的速率向溶液中同时滴加硝酸银和聚乙烯吡咯烷酮。由于 PVP 稳定剂的存在,PVP 分子将覆盖晶种的{100}晶面,而在{111}晶面仅覆盖一部分,使得{111}晶面易吸附被还原的银缓慢生长成纳米银线。

Tsuji 等^[10]以铂为晶种,结合微波加热合成了直径 30~50 nm 的 AgNWs。Wang 等^[11]用 NaCl 作为生长控制剂,结合多元醇法和水热法,AgCl 当作晶体,在低浓度的 AgCl 体系下合成了 AgNWs。Lee 等^[12]开发了一种新型的连续多步生长法合成 AgNWs,长度可达 400~500 μm 。他们的研究表明,AgNWs 在银离子充足的条件下,通过多步连续生长可使纳米银线保持持续增长。他们成功地获得了长度超过 300 μm ,直径小于 150 nm,长径比 1000~3000 的纳米银线。

3 水热法

Luo 等^[13]通过水热法合成 AgNWs。反应过程中,溶液中的 Cl^- 和 Ag^+ 生成 AgCl 沉淀,水中的 AgCl 沉淀然后缓慢释放低浓度的银离子,游离的 Ag^+ 被葡萄糖还原成核,在水热条件下,晶核逐渐长大,生长成纳米银线。

Chen 等^[14]结合传统的多元醇法和水热法,添加一定量的 NaCl、 FeCl_3 和硫化钠、氯离子和硫离子可以产生 AgCl 或 As_2S_3 结合胶体银离子浓度较

低,为 AgNWs 的晶种的形成;当胶体浓度高,胶体作为抑制剂,有利于纳米银线的形成。

4 模板法

Cui 等^[15]以 DNA 为模板,结合电化学还原,获得了长 6 μm 、直径 50 nm 的 AgNWs。在电化学还原过程中,AgNWs 粒子聚集在 DNA 链,然后相互连接形成的纳米银线,可以通过改变 DNA 与银离子活化时间、电解时间来纳米银线的形状和尺寸,纳米银线的长度则通过 DNA 分子来控制。

Xu 等^[16]用不同直径(28、38、55、80 和 200 nm)的阳极氧化铝膜(AAMS)作为模板通过直流电化学沉积技术制备得到纳米银线。AgNWs 有优先在{220}方向生长。合成的纳米银线表面光滑、直径均一、具有高长径比。

Yang 等^[17]利用阳极氧化铝薄膜(AAO)制备合成了含有高度有序的 AgNWs 阵列模板方法。SEM 结果表明 AgNWs 的是独立的,平行的,并在 AAO 模板下生长的,其平均直径在为 35 nm。

5 湿化学法

Chen 等^[18]通过湿化学法合成 AgNWs。以水为溶剂,氧化亚铜(Cu_2O)和作为还原剂和结构导向剂,温度 100 $^\circ\text{C}$,将 AgNO_3 中的 Ag^+ 还原制备得到了长度几十 μm ,直径 50~500 nm 的纳米银线。其中 AgNO_3 的浓度对 AgNWs 的形貌有影响,当 AgNO_3 的浓度到 0.05 mol/L,形成一个由 AgNWs 的二维网络结构,且浓度越高,AgNWs 的直径越大。当 AgNO_3 浓度大于 0.2 mol/L,形成银片。在这种方法中, Cu_2O 起到了还原的作用,同时也提供了 AgNWs 生长的基础。

Zhang 等^[19]用湿化学方法制备了长 1 μm 、直径 20~40 nm 的 AgNWs,采用双亲水性嵌段共聚物(DHBC)聚环氧乙烯基-聚甲基丙烯酸甲酯共聚物(PEO-b-PMMA)作为还原剂和结构导向剂。环氧 DHBC 中的 PEO 起还原作用,在 AgNWs 生长过程中, Ag^+ 与 PMMA 形成球形粒子,然后纳米银粒子吸附到 DHBC 中复合粒子上进行定向生长,由于这种生长模式,所以前期生长的纳米银线表明较粗糙,然后才生长变得平滑。

6 其他方法

Zhao 等^[20]将乙酰丙酮和钛酸四丁酯加入二甲基甲酰胺溶液中合成了在单晶纳米银。Gou 等^[21]利用微波辅助加热技术,以硝酸银为银源,PVP 为稳定剂,乙二醇为溶剂和还原剂,NaCl 为控制剂,反应时间 4 分钟即制备高纯度的 AgNWs。Yang 等^[22]研究了微波功率对纳米银线合成的影响。Liu 等^[23]用磷钼酸作为催化剂和稳定剂,利用紫外(UV)照射合成了纳米银线。Zheng 等^[24]介绍了银纳米线的制备一种非常规的电化学方法。采用电沉积在稀溶液中合成了长度几 μm 、直径 10~50 nm 的 AgNWs。Kundu 等^[25]利用光化学方法中存在的带负电荷的金作为晶种,PVA 为模板,在室温条件下,利用紫外线照射 8 min 制备得到长度 10~20 μm 、平均直径为 135 ± 20 nm 的纳米银线。

7 结语

本文介绍的制备纳米银线的方法多为实验室制备方法,研究快速高效的纳米银线工业化生产工艺仍需做大量的研究工作。

参考文献:

- [1] MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes[J]. *Semicond sci technol*, 2005, 20: S35-S44.
- [2] KUZNETSOV V L, EDWARDS P P. Functional materials for sustainable energy technologies: Four case studies[J]. *Chem sus chem*, 2010, 3: 44-58.
- [3] COSKUN S, AKSOY B, UNALAN H E. Polyol synthesis of silver nanowires: an extensive parametric study[J]. *Cryst growth des*, 2011, 11: 4963-4969.
- [4] LEE H S, KIM Y W, KIM J E, et al. Synthesis of dimension-controlled silver nanowires for highly conductive and transparent nowire films[J]. *Acta Mater*, 2015, 83: 84-90.
- [5] SUN Y G, MAYERS B, HERRICKS T, et al. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence[J]. *Nano letters*, 2003, 3(7): 955-960.
- [6] CHEN C, WANG L, YU H J. Study on the growth mechanism of silver nanorods in the nanowire-seeding polyol process[J]. *Materials chemistry and physics*, 2008, 107: 13-17.
- [7] TSUJI M, NISHIZAWA Y, MATSUMOTO K. Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method[J]. *Materials letters*, 2006, 60: 834-838.
- [8] SAHIN C, BURCU A, HUSNU E U. Polyol synthesis of silver nanowires: An extensive parametric study[J]. *Cryst growth des*, 2011, 11: 4963-4969.
- [9] SUN Y, YIN Y, MAYERS B T, et al. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO_3 with ethylene glycol in the presence of seeds and poly (vinylpyrrolidone) [J]. *Chemistry of materials*, 2002, 14(11): 4736-4745.
- [10] TSUJI M, MATSUMOTO K, MIYAMAE N. et al. Rapid preparation of silver nanorods and nanowires by a microwave-polyol method in the presence of Pt catalyst and polyvinylpyrrolidone[J]. *Crystal growth and design*, 2007, 7(2): 311-320.
- [11] WANG Z, LIU J, CHEN X, et al. A simple hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005, 11(1): 160-163.
- [12] LEE J H, LEE P, LEE D J, et al. Large-scale synthesis and characterization of very long silver nanowires via successive multistep growth[J]. *Cryst growth des*, 2012, 12: 5598-5605.
- [13] LUO CHAO. Hydrothermal synthesis of silver nanowires and its growth mechanism[J]. *Journal of Xihua University (Natural science)*, 2008, 27(6): 70-72.
- [14] CHEN D P, QIAO X L, QIU X L, et al. Convenient synthesis of silver nanowires with adjustable diameters via a solvothermal method[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2010, 344: 286-291.
- [15] CUI S, LIU Y, YANG Z, et al. Construction of silver nanowires on DNA template by an electrochemical technique[J]. *Materials & design*, 2007, 28(2): 722-725.
- [16] XU X J, FEI G T, WANG X W, et al. Synthetic control of large-area, ordered silver nanowires with different diameters[J]. *Materials letters*, 2007, 61: 19-22.
- [17] YANG R, SUI C H, GONG J, et al. Silver nanowires prepared by modified AAO template method[J]. *Materials letters*, 2007, 61: 900-903.
- [18] CHEN M, WANG C, WEI X, et al. Rapid synthesis of silver nanowires and network structures under cuprous oxide nanospheres and application in surface-enhanced raman scattering[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2013, 117(26): 13593-13601.

- [19] ZHANG D, QI L, MA J, et al. Formation of silver nanowire in aqueous solution of a double-hydrophilic block copolymer[J]. Chemistry of materials, 2001, 13(9): 2753-2755.
- [20] ZHAO Q, QIU J, ZHAO C, et al. Synthesis and formation mechanism of silver nanowires by a templateless and seedless method[J]. Chemistry letters, 2005, 34(1): 30-31.
- [21] GOU L F, CHIPARA M, ZALESKI J M. Convenient, rapid synthesis of Ag nanowires[J]. Chem mater, 2007, 19: 1755-1760.
- [22] YANG Y, HU Y Y. Impact of microwave power on the preparation of silver nanowires via a microwave-assisted method[J]. RSC adv, 2013, 3: 8431-8436.
- [23] LIU L L, HE C D. Green synthesis of silver nanowires via ultraviolet irradiation catalyzed by phosphomolybdic acid and their antibacterial properties[J]. New J Chem, 2013, 37: 2179-2185.
- [24] ZHENG X J, JIANG Z Y, XIE Z X. Growth of silver nanowires by an unconventional electrodeposition without template[J]. Electrochemistry communications. 2007, 9: 629-632.
- [25] KUNDU S, HUITINK D, WANG K. Photochemical formation of electrically conductive silver nanowires on polymer scaffolds[J]. Journal of colloid and interface science, 2010, 344: 334-342.