

## 银纳米线的制备及应用简述

孟宪伟<sup>1</sup>, 徐成<sup>1</sup>, 李海荣<sup>1</sup>, 杨宏伟<sup>2</sup>, 胡昌义<sup>2</sup>

(1. 四川工程职业技术学院, 四川 德阳 618000; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

**摘要:** 银纳米线的大长径比效应使其表现出高透明度、低雾度、高导电性、韧性好的优异特性, 具有良好的应用前景。简述了银纳米线的制备技术液相还原法—多元醇还原法、晶种法、光照射法等制备技术。简要介绍了大长径比银纳米线在导电和抗菌等方面的独特性能, 在柔性器件、水体杀菌等方面有远大前景。

**关键词:** 金属材料; 银纳米线; 大长径比; 制备; 应用

**中图分类号:** O614.122, TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0109-04

### Preparation and Application of Silver Nanowires

MENG Xianwei<sup>1</sup>, XU Cheng<sup>1</sup>, LI Hairong<sup>1</sup>, YANG Hongwei<sup>2</sup>, HU Changyi<sup>2</sup>

(1. Sichuan Engineering Technical College, Deyang 618000, Sichuan, China;

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Silver nanowires exhibit excellent properties such as high transparency, low haze, high conductivity and good toughness due to their large aspect ratio effect, and have good application prospects. The preparation of silver nanowires by liquid phase reduction, polyol reduction, seed precipitation and light irradiation are reviewed. The unique properties of silver nanowires with large aspect ratio in conductivity and antimicrobial are briefly introduced. It has a bright future in flexible devices and water sterilization.

**Key words:** metallic materials; silver nanowires; large aspect ratio; preparation; application

银纳米材料因其优异的催化性能、光学性能、电学性能, 使其在表面增强拉曼光谱领域、催化领域、生物传感领域、电子元器件领域等得到广泛应用<sup>[1-6]</sup>。随着电子工业的迅猛发展, 电子产品除了智能化、集成化的要求外, 未来还希望电子设备可以被弯曲甚至扭曲变形<sup>[7]</sup>。传统的氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)制备的透明导电膜透光率差, 雾度高, 成本高, 柔性差, 而且制备氧化铟锡的铟稀缺<sup>[8]</sup>, 因此具有更高导电性能、更好透光率, 最主要具有优异的柔韧性的银纳米线(Ag nanowires, AgNWs)成为当下研究热点。

银纳米线指的是横向尺寸限制在纳米级(一般100 nm 以下)、纵向没有限制的一维线结构。目前, 液相还原法是制备银纳米线的主要方法, 常用的有

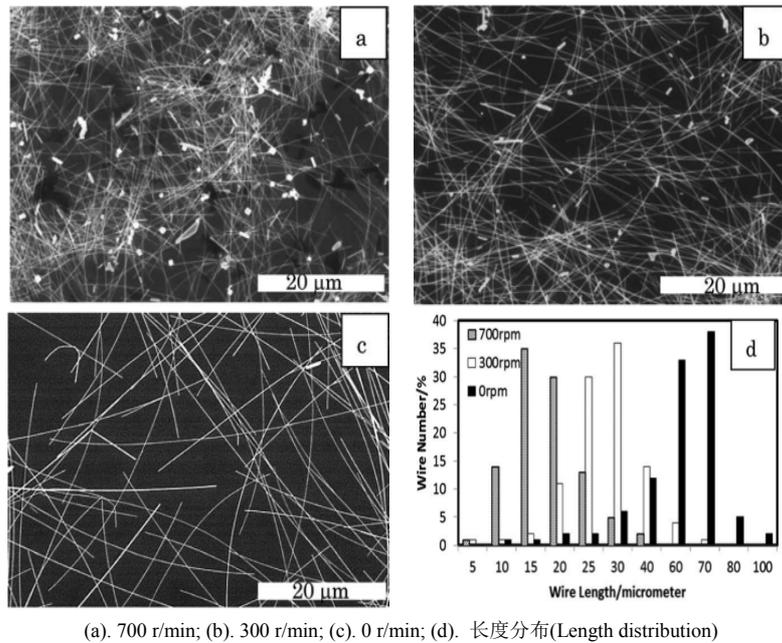
晶种法<sup>[7]</sup>和多元醇还原法<sup>[9]</sup>。一般来说, 银纳米线的长度越长、直径越小, 其透光度越高电阻越小, 纳米银线具有高的长径比, 也正是银纳米线的这种大长径比效应特殊结构使其表现出高透明度、低雾度、高导电性、韧性好的优异特性, 因为这是较长的线长较小尺寸的直径银纳米线通过提供更长的渗透路径和减少银线间的连接接触, 从而可以形成具有线密度小有效的低电阻导电网络<sup>[9]</sup>。本文简述银纳米线的制备方法及其相关应用研究。

### 1 银纳米线的制备方法

近年来, 许多实验人员研发出不同种类制备出大长径比的银纳米线。Jiu<sup>[9]</sup>用乙二醇(EG)作为溶剂

和还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP,  $M_w=360000$ )作为保护剂, 最后加入氯化铁乙二醇溶液后马上转移至  $130^\circ\text{C}$  的恒温反应釜中, 反应 5 h 直至反应完成。通过对不同搅拌转速对银纳米线生长的影响, 得出搅拌越低, 银纳米线的长度也相应增加, 当搅拌速度

降至 0 时, 长度大幅度增加(如图 1 所示)。该结果表明银纳米线形成过程需要一个没有搅拌等带来干扰的稳定缓慢的生长环境, 银核生成后自发生长、自发组装成一维银线。



(a). 700 r/min; (b). 300 r/min; (c). 0 r/min; (d). 长度分布(Length distribution)

图 1 在  $130^\circ\text{C}$  于不同转速的制备的纳米银线 SEM 图像及尺寸分布<sup>[9]</sup>

Fig.1 The SEM images and the length distribution of AgNWs prepared at  $130^\circ\text{C}$  with different stirring speeds<sup>[9]</sup>

在后续实验中, 研究了温度对银线的影响, 进一步验证银纳米线生长需要一个缓慢的生长环境, 温度过高会导致反应速度过快从而线长变短颗粒增多。将在搅拌速度为 0, 温度为  $130^\circ\text{C}$  生成的纳米银线制备透明导电薄膜然后滴在玻璃基板, 测得优于传统 ITO 的薄膜电阻和透光率。

Meng 等<sup>[7]</sup>采用晶种法在较短时间(5 min)内制得长度和直径分别在  $70\sim 100\ \mu\text{m}$  和  $90\sim 200\ \text{nm}$  的超长银纳米线, 并研究了加入不同种类晶种及硝酸银浓度对银纳米线长度和直径的影响, 得出晶种所含银颗粒数量和最终产物中颗粒成正比和第二生长阶段硝酸银浓度  $0.4\ \text{mol/L}$  为最佳浓度的结论。这种制备方法简便、高效、快速, 而且可以通过调节硝酸银的浓度得到不同长度、不同直径的银纳米线, 为银线的批量制备提供了方案。

王亚中等<sup>[10]</sup>用氯化铜做缓冲剂, 乙二醇为还原剂, 在 PVP 的保护下合成银纳米线, 推测了银纳米线的生长机制以及 PVP 在银纳米线生长过程中起到的作用。实验结果表明, 聚乙烯吡咯烷酮的浓度、滴加速度(时间)等添加方式会对形成的银纳米晶核

的包覆程度产生影响, 从而影响了银纳米线长径比。通过优化实验参数制备出大量长径比大于 200 的银纳米线, 用于电极时兼备较好导电性与透光率, 其方阻为  $50.7\ \Omega/\text{cm}^2$ , 透光率大于 70%, 如图 2 所示。

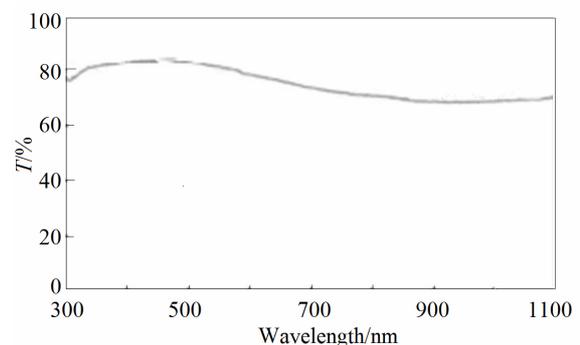


图 2 银纳米线电极的透射光谱<sup>[10]</sup>

Fig.2 Transmission spectrum of silver nanowire electrode<sup>[10]</sup>

倪昆等<sup>[11]</sup>中以聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)作为软模板, 乙二醇作为还原剂, 分别采用不同晶种(氯化银和银)在  $170^\circ\text{C}$  快速合成了形貌均一、颗粒含量少

的银纳米线。以氯化银为晶种合成的银纳米线长径比(200)是以银(长径比 30)为晶种合成的 6 倍左右。通过循环伏安法测定, 2 种银纳米线对氧还原具有显著的活性且均对醇类(尤其是甲醇)有一定的抵抗能力, 以氯化银为晶种合成的高长径比银纳米线在甲醇浓度达到 2.0 mol/L 时, 催化活性几乎不变。

Liu 等<sup>[12]</sup>采用磷钼酸(PMo)作为还原剂和稳定剂, 在紫外射线的诱导下制备出银纳米线, 并研究各个参数如初始反应物浓度、紫外射线照射时间、反应温度等对最终结果的影响, 结果表明低的温度和较短的辐射时间有益于银纳米线的生成。

## 2 银纳米线的应用

纳米银线由于其体积小、比表面大, 具有良好的化学性能和催化性能, 并且抗菌性能和生物相容性出色, 目前在导电领域、催化、生物医药、抗菌领域及光学等方面具有重要应用<sup>[13-15]</sup>。

### 2.1 导电应用

透明导电薄膜是一种既能导电又在可见光范围内具有高透明率的一种薄膜, 所以对于导电膜要两者兼顾, 然而导电膜的导电性与透明度负相关, 即膜厚度越大, 相应导电性越好, 可是透光度差, 反之亦然。因此, 优异的导电性和透光率材料是制备导电薄膜的关键<sup>[16-17]</sup>。纳米银线的大长径比效应特殊结构使其表现出高透明度、低雾度、高导电性、韧性好的优异特性使其在透明导电薄膜材料领域占据重要地位。采用不同的成膜方法将纳米银线涂布到基板上, 制成透明的导电薄膜可用于制备柔性器件。王亚中<sup>[10]</sup>用银纳米线乙醇分散液和 PEDOT/PSS 制备出的银纳米线电极具有较好导电性(方阻为 50.7  $\Omega/\text{cm}^2$ )。

### 2.2 催化应用

银纳米线可以催化氧气还原反应, 反应受到氧气在电极表面的扩散传递控制。倪昆等<sup>[11]</sup>用纳米银线作为电催化氧气还原反应的催化剂, 通过实验数据测定得到银纳米线对氧还原具有显著的活性。具体反应机理如图 3 所示。

图 3 反应过程大致分为 3 种路径: 一是直接的四电子过程, 氧气被还原为水; 二是两电子过程, 氧气被还原为双氧水; 三是间接的氧气还原成  $\text{HO}_2^-$  后, 继续反应得到 2 个电子, 生成水。采用循环伏安法测定, 长径比越大的银纳米线催化速率越高, 归因于比表面积大的催化活性高。

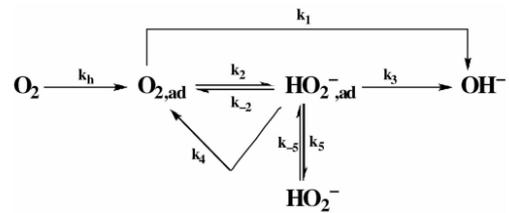


图 3 银纳米线电催化氧气还原反应机理<sup>[11]</sup>

Fig.3 Mechanism of electrocatalytic reduction of silver nanowires by oxygen<sup>[11]</sup>

### 2.3 光学方面应用

随着新一代电子产品大尺寸、集成化、柔性化的发展趋势, 氧化铟锡(ITO)制备的透明导电膜透光率差, 雾度高, 成本高, 柔性差的缺点, 具有导电性好、透光率高的柔性透明电极材料成为研究热点。

透明电极的主要性能指标有光透过率和雾度等, 而银纳米线形成的透明电极成膜后由随机银纳米线相互拼搭而形成导电网络。因此, 透明电极的光学性能主要由银纳米线的长径比、银线的分布及不同线间的接触情况决定。Lee 等<sup>[18]</sup>测得制备的 AgNW 薄膜电阻和透光率和其他文献收集的透光率进行对比(如图 4 所示), 表明 AgNW 透明电极的光电性能优于 ITO。

此外, 银纳米线还具有优异的抗菌性能, 可以通过化学方法吸附在不同的表面<sup>[19-20]</sup>。Liu 等<sup>[12]</sup>对制备的银纳米线抗菌性进行研究, 发现其对大肠埃希菌、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌可以有效抑制。通过简便而环保方法制备具有优异抗菌性能的银纳米线使其在食物消毒、水体杀菌等方面有巨大潜在应用。

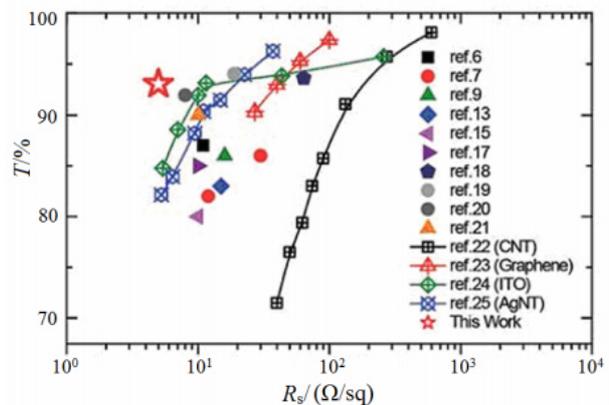


图 4 制备的银纳米线透明电极的透光率和其他文献对比<sup>[18]</sup>

Fig.4 Comparison of optoelectronic properties between silver nanowires transparent electrodes and previous literature<sup>[18]</sup>

### 3 结语

纳米银线表现出的高透明度、低雾度、高导电性、韧性好的优异特性使其制备技术及应用一直是人们关注的热点。大长径比银纳米线的整体性能已被证明优于传统的氧化铟锡材料, 虽然研究者在实验室已经可以大量制备出的大长径比银纳米线, 但生成的银线长度均一性差, 有些含颗粒较多, 且产率低, 因此后续重点应放在减少颗粒、提升尺寸均一性及产率的研究。

随着制备技术的发展, 计算机模拟生长水平的提高, 银线制备将进一步成熟, 必将使具有优异的弯曲性能的银纳米线薄膜, 成为未来柔性屏幕市场的主角, 在太阳能、平面显示器、触摸屏展示更大的应用潜力。当然, 在提高大规模制备高性能银纳米线的基础上, 还要设计开发大面积的银纳米线的涂膜技术, 优化对最终成膜效果的保护设计, 最终为其在电子行业的大规模应用保驾护航。

#### 参考文献:

- [1] 莫博, 阚彩侠, 柯善林, 等. 银纳米片的研究进展[J]. 物理化学学报, 2012, 28(11): 2511-2524.
- [2] FAVIER F, WALTER E C, ZACH M P, et al. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays.[J]. Science, 2001, 293(5538): 2227-2231.
- [3] 于朝清, 田茂江, 江新丰, 等. 纳米光亮片状银粉的研制[J]. 电工材料, 2004(2): 15-17.
- [4] ZHANG W, WANG C, ZHOU W, et al. The analysis of Ag nanospheres and arrays LSPR phenomena based on DDA and FDTD method[J]. Applied mechanics & materials, 2011, 110/116: 3860-3866.
- [5] CSUGANUMA K, SAKAMOTO S, KAGAMI N, et al. Low-temperature low-pressure die attach with hybrid silver particle paste[J]. Microelectronics reliability, 2012, 52(2): 375-380.
- [6] 赵彬, 殷有亮. 银粉的形状对低温固化导电银浆导电性能的影响[J]. 印制电路信息, 2013(9): 27-29.
- [7] MENG X W, YANG Y W, YANG H W, et al. Synthesis of ultra-long silver nanowires by SNS-directed method and their characterization[J]. Precious metals, 2017, 38(2): 19-25.
- [8] 刘萍, 曾葆青, 王亚雄, 等. 纳米线透明导电薄膜的制备及在光电器件中的应用[J]. 材料导报, 2017, 31(7): 6-18.
- [9] JIU J, ARAKI T, WANG J, et al. Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(18): 6326-6330.
- [10] 王亚中, 魏行远, 于镇洋, 等. 高长径比银纳米线合成过程中聚乙烯吡咯烷酮的影响机制研究[J]. 材料导报, 2016, 30(1): 31-33.
- [11] 倪昆, 吕功焯. 银纳米线的制备及电催化还原氧性能研究[J]. 分子催化, 2011, 25(2): 138-146.
- [12] LIU L, HE C, LI J, et al. Green synthesis of silver nanowires via ultraviolet irradiation catalyzed by phosphomolybdic acid and their antibacterial properties[J]. New journal of chemistry, 2013, 37(7): 2179-2185.
- [13] 吴海平, 吴希俊, 刘金芳, 等. 填充银纳米线各向同性导电胶的性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 24-28.
- [14] JIU J, ARAKI T, WANG J, et al. Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(18): 6326-6330.
- [15] 徐建, 韩霞, 周丽绘, 等. 水热合成法制备高长径比的银纳米线[J]. 过程工程学报, 2006, 6(2): 323-326.
- [16] 吴永谦, 张卜升, 陈昆昆, 等. 纳米银线的制备方法综述[J]. 贵金属, 2017, 38(s1): 108-111.
- [17] 赵秀萍, 李妍. 汇聚"透光性"与"导电性"的透明导电薄膜[J]. 今日印刷, 2015(11): 59-60.
- [18] LEE S J, KIM Y H, KIM J K, et al. A roll-to-roll welding process for planarized silver nanowire electrodes[J]. Nanoscale, 2014, 6(20): 11828-11834.
- [19] SCHOEN D T, SCHOEN A P, HU L, et al. High speed water sterilization using one-dimensional nanostructures [J]. Nano letters, 2010, 10(9): 3628-3632.
- [20] LÜ M, SU S, HE Y, et al. Long-term antimicrobial effect of silicon nanowires decorated with silver nanoparticles [J]. Advanced materials, 2011, 22(48): 5463-5467.