

水溶液体系中制备纳米银线的研究

徐秀凤^{1,2}, 刘健¹, 郑晶², 戎万², 李美馨^{1,2}, 党蕊^{2*}

(1. 西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院, 西安 710054; 2. 西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 在水溶液体系中, 以蔗糖为还原剂、NaCl为前驱体络合剂、PVP为表面活性剂, 通过水热反应制备得到了直径大约为40 nm, 线径分布均匀、分散性良好的纳米银线。有效解决了目前多元醇有机体系下制备纳米银线洗涤困难, 反应条件苛刻, 后处理繁琐等问题。系统研究了还原剂用量、还原剂种类、Cl⁻/Ag⁺摩尔比、卤化物种类和表面活性剂种类对于产物形貌的影响。结果表明, 当还原剂蔗糖的用量为0.18 g, PVP的相对分子质量为58000, 选择NaCl作为络合剂, 且Cl⁻/Ag⁺摩尔比控制在1.26时, 制备的纳米银线形貌均一, 纯度较高, 纳米线长径比大于1000。

关键词: 纳米银线; 水溶液体系; 制备; 低成本

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2024)01-0040-05

A study on the preparation of silver nanowires in aqueous solution

XU Xiufeng^{1,2}, LIU Jian¹, ZHENG Jing², RONG Wan², LI Meixin^{1,2}, DANG Rui^{2*}

(1. The Faculty of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China; 2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an, 710016, China)

Abstract: Silver nanowires with a diameter of about 40 nm and having both uniform diameter distribution and good dispersion, were prepared via the hydrothermal reaction in aqueous solution by using sucrose as reducing agent, NaCl as complexing agent and PVP as surfactant. The problems resulting from the preparation of nano-silver wire in the polyol organic system, such as the difficulty in washing, harsh reaction conditions and complicated post-treatment, can effectively be solved by the preparative method developed in the study. The effects of the amount of reducing agent, the type of reducing agent and halide and surfactant, and the molar ratio of Cl⁻/Ag⁺, on the morphology of the product were investigated systematically. The results show that silver nanowires will have a uniform morphology with high purity and the ratio of the length to diameter of the nanowires can exceed 1000, when NaCl is selected as the complexing agent and the amount of sucrose, the relative molecular weight of PVP and the molar ratio of Cl⁻/Ag⁺ are set at 0.18g, 58000 and 1.26, respectively.

Key words: silver nanowires; aqueous solution system; preparation; low-cost

纳米银线具有良好的导电性和稳定性, 作为一维金属纳米材料有着较高的长径比, 能够在基底材料上形成不规则的网状结构, 使电极具有较小的弯曲半径, 且弯曲时电阻变化率较小, 展现出一定的耐曲折性。因此, 一维纳米银线被认为是现阶段最好的ITO替代材料^[1-2], 被广泛用于柔性触控屏^[3]、

透明电极^[4-6]、抗菌^[7]、应变传感^[8-9]、太阳能电池^[10]和电子印刷^[11]等柔性智能领域。

液相化学方法是控制性合成纳米材料最为常用的方法。该方法工艺过程简单, 成本较低廉, 在简单的液相反应过程就可以实现对纳米材料形貌和尺寸的调控, 最有希望被应用于纳米银线工业化生产。

收稿日期: 2023-02-17

基金项目: 陕西省科协企业创新争先青年人才托举计划项目(2021-1-2); 西安市博士后创新基地科研项目资助; 陕西省创新能力支撑计划资助(2022KJXX-81); 陕西省自然科学基金基础研究项目(2022JM-236); 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-170)。

第一作者: 徐秀凤, 女, 硕士研究生; 研究方向: 纳米金属材料制备技术; E-mail: xfengalone@163.com

通信作者: 党蕊, 女, 博士, 高级工程师; 研究方向: 稀贵金属纳米材料制备及应用; E-mail: dr0501@163.com

其中, 2002 年 Sun 团队^[12]首次提出的多元醇法, 以乙二醇为还原剂及分散剂, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为结构导向剂, 通过 Pt 为晶核制备出纳米银线, 该技术被广泛关注, 在此基础上, 科研工作者对该技术制备纳米银线进行了大量的探究和推进。Zhang 课题组^[13]选用硝酸银为银源, 通过加入 PVP 和少量 FeCl₃, 在乙二醇为体系下反应, 制备出长度为 220 μm 的纳米银线。Jia 课题组^[14]在含有硝酸银、PVP 的乙二醇溶液中, 加入 NaCl 和 NaBr, 在 N₂ 气氛保护下于 180 °C 下反应制得直径约为 20 nm 的银纳米线。目前, 采用多元醇法制备纳米银线的技术已经取得了巨大进步, 该方法的技术特点都是以乙二醇做还原剂和溶剂, 由于其还原性非常温和, 在高温下才逐渐显示出还原性能, 为五重孪晶结构的银晶种成核提供了温和的环境。同时, 乙二醇的液体黏度较大, 能有效减缓反应速率, 为银晶种的成长及定向沉积提供有利条件。虽然多元醇制备纳米银线的方法被普遍应用, 但该方法在制备纳米银线的过程中使用大量的有机溶剂(乙二醇、丙三醇等), 虽有利于控制银晶种的成核和生长, 但造成后期反应溶液黏度大, 产物洗涤困难, 后处理费时, 成本提高, 废液污染严重等系列问题。因此, 开发水溶液体系下制备纳米银线的新方法, 对于解决此类问题具有重要意义。

一维纳米银线的形成, 需要晶体在温和的条件下缓慢生长。但在水溶液体系下, 离子之间的反应速率较有机体系较快, 晶体的成核与生长速率增加, 定向生长控制难度提升, 非常不利于一维材料的形成。因此, 在水溶液体系下制备纳米银线存在巨大挑战。针对以上问题, 本文开展在水溶液体系下制备纳米银线的研究, 通过选择合适的还原剂, 采用 Cl⁻先将银离子络合再还原的方式, 有效控制溶液中银离子浓度, 从而调控晶体成核及生长方向, 最终获得银纳米线材料。开展对反应中还原剂种类、用量, Cl⁻/Ag⁺摩尔比、卤化物种类和表面活性剂相对分子质量等实验因素的探讨, 获得制备纳米银线的最佳工艺参数。为水溶液法制备低成本纳米银线奠定相关理论基础, 对后续推动其在工业生产上的应用提供技术支撑。

1 实验

1.1 实验材料及设备

实验材料: 硝酸银, 聚乙烯吡咯烷酮(相对分子质量(M_r)分别为 18000、24000、40000、58000、

1300000), 蔗糖, 葡萄糖, 果糖, 半乳糖, 麦芽糖, 氯化钠, 氯化钾, 碘化钠, 溴化钠, 溴化钾, 无水乙醇, 以上试剂均为分析纯, 购自国药。

实验设备: 电子天平, 磁力搅拌器, 扫描电子显微镜(SEM, Zeiss SUPRA55), X 射线衍射仪(XRD, Bruker Advanced D8)。

1.2 纳米银线的制备

称取 0.18 g 蔗糖、1.2 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, M_r 58000)、去离子水放入烧杯中搅拌得到澄清溶液。向澄清液中加入 0.02 mol/L NaCl 溶液 38 mL, 搅拌 0.5 h。再用蠕动泵向混合溶液中滴加 0.03 mol/L 硝酸银溶液 20 mL (滴加速度为 1 mL/min), 所得乳白色悬浊液转移至水热反应釜中, 于烘箱 140 °C 放置 18 h。产物离心后分别用去离子水、无水乙醇洗涤数次, 最终产物真空干燥后备用。

2 结果与讨论

2.1 纳米银线形貌及结构表征

为了了解所得材料的晶体结构、纯度、形貌等状况, 对其进行了 XRD 和 SEM 形貌分析表征, 如图 1 所示。

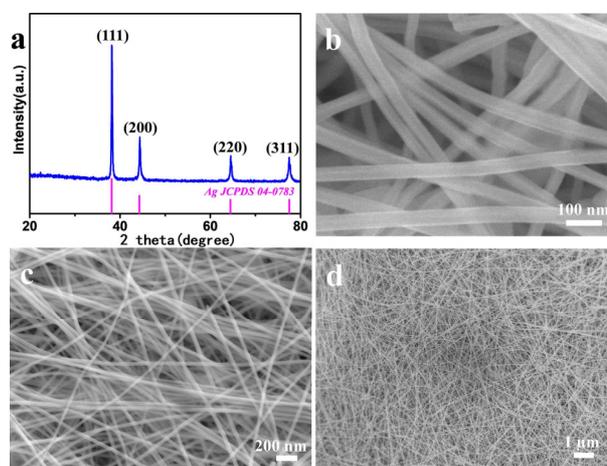


图 1 纳米银线的 XRD 图谱(a)和不同放大倍数的 SEM 图像(b~d)

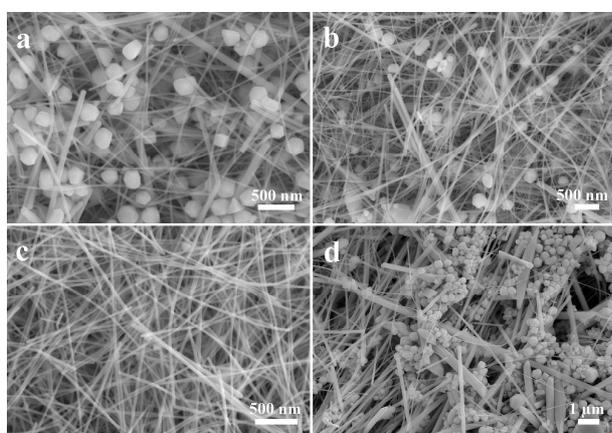
Fig.1 XRD patterns (a) and SEM images of Ag nanowires at different magnifications (b~d)

从图 1(a)可以看出, 所有衍射峰的位置都与 JCPDS 卡片(04-0783)标准峰完美匹配, 所得样品晶型为面心立方结构的银材料。图中样品峰形尖锐, 没有其他杂质峰的出现, 说明所得到的银纳米材料结晶性能良好, 纳米晶体纯度较高。

从图 1(b)可以看出,制备的纳米银线表面光滑,粗细均匀,直径大约为 40 nm 左右。纳米银线整体分散性良好,未出现纳米银线之间的缠绕及团聚现象(如图 1(c))。随着放大倍率的进一步增加,如图 1(d)所示,产物整体均为线性结构,未出现其他形貌样品,说明所得产物的纯度及样品的均一性较高。且单根纳米银线的长度不低于 20 μm ,可知所制备的纳米银线的长径比不低于 1000。

2.2 还原剂蔗糖的用量对产物形貌的影响

为了研究反应中还原剂蔗糖的用量对于产物形貌的影响,在其他条件不变的情况下,加入不同质量的蔗糖,所得产物形貌如图 2 所示。



(a). 0.12 g; (b). 0.15 g; (c). 0.18 g; (d). 0.2 g

图 2 不同蔗糖用量所得产物的 SEM 图

Fig.2 SEM images of samples obtained with different sucrose amounts

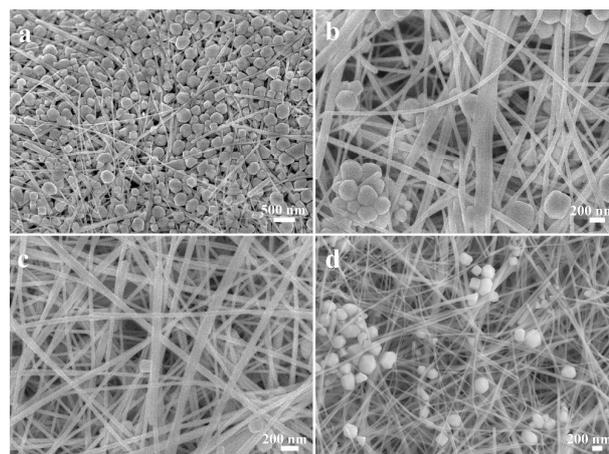
图 2(a)为蔗糖用量 0.12 g 时所得产物的 SEM 图,产物中大部分为颗粒物,仅有少量纳米线穿插其中。当蔗糖用量增加到 0.15 g,纳米线的量逐渐增加,颗粒物占比有所减少(图 2(b))。直到蔗糖的用量为 0.18 g,得到的产物基本为纳米线结构,无其他形貌出现(图 2(c))。进一步增加蔗糖的用量至 0.2 g,除纳米线结构外,还出现了纳米棒及颗粒等形貌(图 2(d))。

由此可知,反应体系中还原剂蔗糖的用量会对产物形貌产生较大影响。这可能与该反应的机理有关^[15],反应初期主要是 Ag^+ 与 Cl^- 生成氯化银沉淀,氯化银在溶液中会缓慢释放出 Ag^+ ,在还原剂的作用下, Ag^+ 被不断还原为银纳米晶,随着晶体的成核、生长最终得到一维结构银纳米线。因此,当还原剂用量不足时,体系中无法持续提供纳米晶定向生长所需的 Ag ,所得产物以纳米颗粒为主。当还原

剂用量较多时,银纳米晶沉积速度过快,不利于一维结构的控制,难以得到单一形貌产物。只有当蔗糖用量为 0.18 g 时,所得产物形貌最佳,可获得纳米银线结构。

2.3 还原剂的种类对产物形貌的影响

水溶液体系中制备一维银纳米材料,还原剂会直接影响银晶种成核及生长的速率,研究了不同种类还原剂对于产物形貌的影响,如图 3 所示。



(a). 麦芽糖(Maltose); (b). 果糖(Fructose);

(c). 半乳糖(Galactose); (d). 葡萄糖(Glucose)

图 3 不同还原剂所得产物的 SEM 图

Fig.3 SEM images of samples obtained with different reducing agents

以麦芽糖作为还原剂时,所得产物大部分为纳米颗粒,仅有少量纳米线存在,如图 3(a)。图 3(b)和(c)为分别选用果糖和半乳糖作为还原剂时所得产物的 SEM 图,所得产物大体上呈现纳米线结构,但部分纳米线之间存在相互粘连生长的现象,导致纳米线的直径粗细不均。葡萄糖作为还原剂时,产物中除生成纳米线外,还存在不少纳米颗粒物(图 3(d))。因此,水溶液体系下制备银纳米线材料,选择蔗糖为还原剂所得产物形貌最佳(图 2(c))。

2.4 不同 Cl^-/Ag^+ 摩尔比对产物形貌的影响

体系中氯离子的引入会与溶液中的银离子络合形成氯化银胶体,有效降低溶液中游离银离子的浓度。通过氯化银缓慢释放出的银离子,为银晶种的成核与生长提供银源。因此体系中 Cl^-/Ag^+ 摩尔比的控制是调控银晶种定向沉积的关键因素。图 4 为不同 Cl^-/Ag^+ 摩尔比下所得产物的 SEM 图。当 Cl^-/Ag^+ 摩尔比为 0.83 时,所得产物主要为纳米颗粒,如图 4(a)所示。当 Cl^-/Ag^+ 摩尔比为 1 时,产物中大部分为纳米颗粒,仅出现少量纳米线形貌(图 4(b))。当

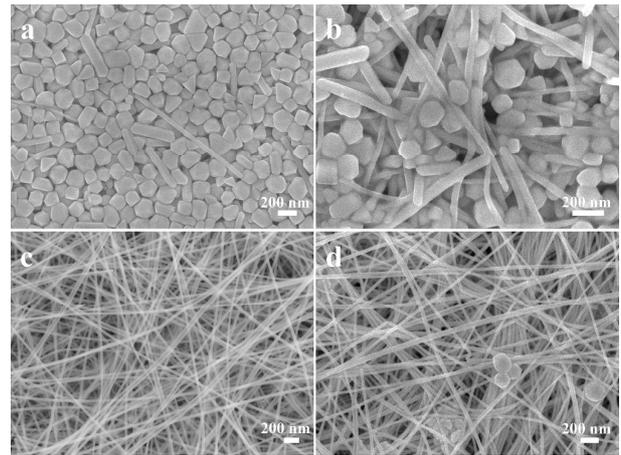
Cl⁻/Ag⁺摩尔比为 1.26 时, 所得产物全部为纳米银线材料(图 4(c))。当 Cl⁻/Ag⁺摩尔比进一步增加至 1.5, 产物中除纳米线外, 还生成少量纳米颗粒(图 4(d))。由此可见, 当 Cl⁻/Ag⁺摩尔比较低时, 溶液中仍然有较高浓度的银离子存在, 不利于一维材料的生长, 仅得到纳米颗粒。只有当 Cl⁻/Ag⁺的摩尔比处在较高值, 体系中完全生成氯化银络合物, Ag 晶种的生长速度与氯化银释放 Ag⁺的速度相匹配, 才能够得到银纳米线材料。因此, Cl⁻/Ag⁺的摩尔比对于纳米银晶种的成核、生长具有重要影响, 当 Cl⁻/Ag⁺摩尔比为 1.26 时, 为体系最佳生长条件。

2.5 卤化物的种类对产物形貌的影响

为了研究氯化物的种类对产物形貌的影响, 在其他条件不变的情况下, 加入不同种类的卤化物, 所得产物形貌如图 5 所示。图 5(a)是加入碘化钠所得产物的 SEM 图, 产物基本为纳米颗粒形貌。当加入 NaBr 时, 产物主要为纳米线, 但同时也伴随部分纳米颗粒的生成, 如图 5(b)。由此可见, 卤化物种类的选择会对产物的形貌产生较大影响, 这可能与前期生成络合物 AgI、AgBr 的 K_{sp} 有关 ($K_{sp-AgCl} > K_{sp-AgBr} > K_{sp-AgI}$), K_{sp} 越小, 释放银离子的速度越慢, 生成晶核所需的时间也越长, 因此使用碘化钠所得产物大部分为纳米颗粒。当加入 KCl 时, 产物形貌主要为颗粒, 同时伴有少量纳米线(图 5(c))。使用 KBr 时, 所得产物为大的块体, 同时表面生长有小纳米颗粒, 如图 5(d)。由此可见, 卤化物阳离子也会对产物形貌产生影响, 其中以 NaCl 所得纳米线形貌最佳(如前图 4(c))。

2.6 PVP 的相对分子质量对产物形貌的影响

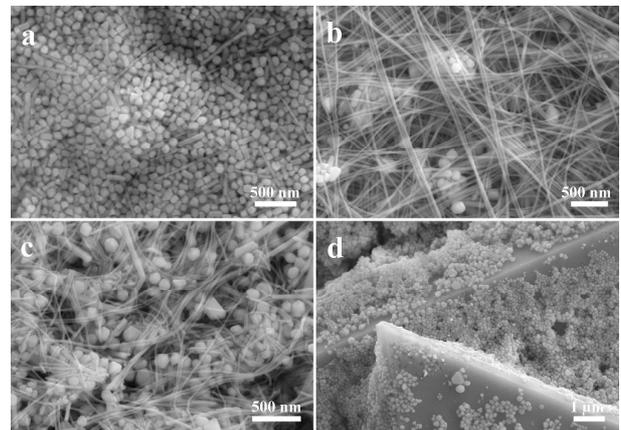
在纳米银线的生长过程中, 表面活性剂 PVP 起着重要的作用, 一维纳米结构形成的关键, 主要是 PVP 能够吸附在生成晶种的 {100} 晶面, 从而促使晶种 {111} 面的生长, 最终获得纳米线^[6]。表面活性剂 PVP 的 M_r 不同, 则 PVP 上吸附位点的数量也会不同, 研究了不同 M_r 的 PVP 对于产物形貌的影响, 如图 6 所示。图 6(a~c)分别为使用 M_r 为 18000、24000 和 40000 的 PVP 所得样品的 SEM 图, 随着 M_r 的增加, 产物中纳米棒及纳米颗粒的数量在不断减少, 纳米线的数量在逐步增加。直到 M_r 为 58000 时, 所得产物都为二维线结构(图 1(b))。PVP M_r 进一步增加到 1300000, 产物除纳米线外, 还有极少量的颗粒及棒生成, 如图 6(d)所示。由此可见, PVP 的 M_r 对于纳米线的最终形貌有极大影响, 当选择 M_r 为 58000 的 PVP 时, 获得产物的一维结构最佳。



(a). 0.83; (b). 1; (c). 1.26; (d). 1.5

图 4 不同 Cl⁻/Ag⁺摩尔比下所得产物的 SEM 图

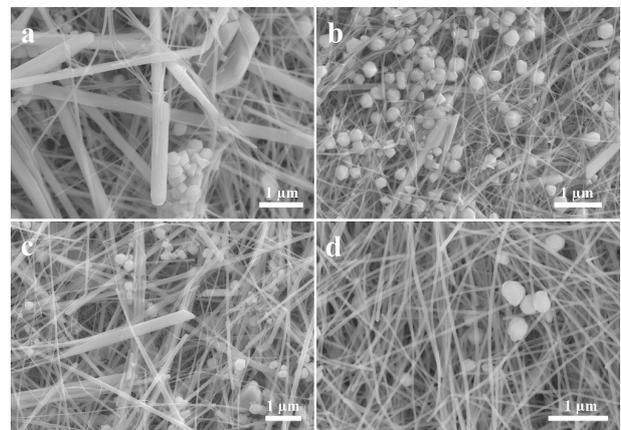
Fig.4 SEM morphologies of samples obtained at different molar ratios of Cl⁻/Ag⁺



(a). NaI; (b). NaBr; (c). KCl; (d). KBr

图 5 不同卤化物所得产物的 SEM 图

Fig.5 SEM images of samples obtained with different halides



(a). 18000; (b). 24000; (c). 40000; (d). 1300000

图 6 不同相对分子质量的 PVP 所得产物的 SEM 图

Fig.6 SEM morphologies of samples obtained with PVP of different molecular weights

3 结论

1) 水溶液体系下, 以蔗糖为还原剂, AgCl 为前驱体络合剂, 通过水热反应制备得到了直径大约为 40 nm, 线径分布均匀的纳米银线材料。

2) 反应体系中, 当还原剂用量为 0.18 g, PVP 的 M_r 为 58000, 且 Cl^-/Ag^+ 摩尔比控制在 1.26 时, 制备的纳米银线形貌最佳。

3) 前驱体络合卤化物对银纳米线晶体的成核、生长影响较大, 水溶液体系下只有使用 NaCl 作为络合物所得纳米线形貌最佳。

参考文献:

- [1] WANG S, ZHANG X, ZHAO W. Flexible, transparent, and conductive film based on random networks of Ag nanowires[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2: 456098.
- [2] TRUNG T N, AREPALLI V K, GUDALA R, et al. Polyol synthesis of ultrathin and high-aspect-ratio Ag nanowires for transparent conductive films[J]. *Materials Letters*, 2017, 194: 66-69.
- [3] BARI B, LEE J, JANG T, et al. Simple hydrothermal synthesis of very-long and thin silver nanowires and their application in high quality transparent electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry. A*, 2016, 4(29): 11365-11371.
- [4] 王洁, 堵永国, 张楷力. 银纳米线透明电极的成膜及后处理综述[J]. *贵金属*, 2016, 37(3): 79-86.
WANG J, DU Y G, ZHANG K L. Review on the film fabricating and post-treatments of silver nanowire transparent conductor [J]. *Precious Metals*, 2016, 37(3): 79-86.
- [5] 王涛, 杨琢, 冯翰林, 等. 银纳米线柔性可见光透明电极的制备与研究[J]. *光子学报*, 2022, 51(9): 80-88.
WANG T, YANG Z, FENG H L, et al. Fabrication and study of flexible visibly transparent electrodes using silver nanowires[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(9): 80-88.
- [6] 陈伊男, 衷水平, 肖妮, 等. 银纳米线透明导电薄膜的制备及其性能优化[J]. *功能材料*, 2022, 53(4): 4067.
CHEN Y N, ZHONG S P, XIAO N, et al. Preparation and performance optimization of transparent conductive films of silver nanowires[J]. *Functional Materials*, 2022, 53(4): 4067.
- [7] 徐家星, 张俊武, 马红艳. 纳米银线柔性导电薄膜的抗菌性分析及毒性评估[J]. *功能材料*, 2021, 52(6): 6174.
XU J X, ZHANG J W, MA H Y. Antibacterial properties of flexible conductive films made of silver nanowires[J]. *Functional Materials*, 2021, 52(6): 6174.
- [8] 丁晶晶, 刷芳, 刘春华, 等. 高强度银纳米线/聚丙烯酰胺复合水凝胶的制备及导电性能研究[J]. *高分子学报*, 2022, 53(8): 942-951.
DING J J, JU F, LIU C H, et al. High strength AgNWs/PAM composite hydrogels: Synthesis and conductivity study[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(8): 942-951.
- [9] ZHAO W, QU X, XU Q, et al. Ultrastretchable, self-healable, and wearable epidermal sensors based on ultralong Ag nanowires composited binary-networked hydrogels[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 6(7): 2000267-2000275.
- [10] 吴江, 李右占, 汤浩, 等. 基于自组装修饰银纳米线透明电极的柔性有机太阳能电池[J]. *高分子学报*, 2023, 54(1): 78-86.
WU J, LI Y Z, TANG H, et al. Flexible organic solar cells based on self-assembly modified silver nanowires transparent electrode[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2023, 54(1): 78-86.
- [11] FINN D J, LOYA M, COLEMAN J N. Inkjet printing of silver nanowire networks[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(17): 9254-9261.
- [12] SUN Y G, YIN Y D, XIA Y N, et al. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinylpyrrolidone) [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(11): 4736-4745.
- [13] ZHANG Y, GUO J N, XU D, et al. One-pot synthesis and purification of ultralong silver nanowires for flexible transparent conductive electrodes[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(30): 25465-25473.
- [14] JIA D, ZHAO Y, WEI W, et al. Synthesis of very thin Ag nanowires with fewer particles by suppressing secondary seeding[J]. *Crystengcomm*, 2016, 19(1): 148-153.
- [15] WANG Z H, LIU J W, CHEN X Y, et al. A simple hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2005, 11(1): 160-163.
- [16] 赵玮, 赵春宝, 张君, 等. 核壳结构银纳米线的合成及神经形态网络特性[J]. *贵金属*, 2022, 43(1): 10-15.
ZHAO W, ZHAO C B, ZHANG J, et al. Synthesis and neuromorphic network properties of core-shell silver nanowires[J]. *Precious Metals*, 2022, 43(1): 10-15.