

银纳米线制备工艺的研究现状

于朝清¹, 尹 霜¹, 龚文明², 黄 磊², 吴传军², 周晓荣², 江 静²

(1. 重庆川仪金属功能材料分公司, 重庆 400702; 2. 重庆市电子电器功能材料企业工程技术研究中心, 重庆 400702)

摘 要: 银纳米线是新一代非常有前景的导电材料。通过品种和晶型结构及数量的控制, 配合适当的反应条件, 选择合适的还原剂和表面修饰剂, 可以实现不同尺寸的银纳米线的制备。

关键词: 银纳米线; 导电率; 有机载体; 银导电浆料

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0050-04

Review on Preparation Technology of Silver Nanowires

YU Chaoqing¹, YIN Shuang¹, GONG Wenming², HUANG Lei², WU Chuanjun², ZHOU Xiaorong², JIANG Jing²

(1. Chongqing Chuanyi Metallic Functional Co. Ltd., Chongqing 400702, China;

2. Chongqing Electronic Functional Materials Enterprise Engineering Technology Research Center, Chongqing 400702, China)

Abstract: Silver nanowire is a very promising conductive materials for the new generation. It has good prospects exist. By controlling the dominate structure and count of crystalline grain, fitting with suitable reaction condition, selecting suitable reducing agent and embellish agent, the anisotropy silver nanowires can be made.

Key words: silver nanowire; electric conduction; organic carrier; silver conductive paste

银纳米材料因其具有表面积大, 化学反应活性高, 高导电、导热性, 催化活性等特殊的物理化学性质, 以及抗菌、解毒等功效, 在微电子、光电子、超导材料、生物医药、催化、防电磁辐射及柔性显示屏等领域有着广泛的应用前景。其制备方法经过广大科技工作者的潜心研究, 已经建立了多种基本成熟的工艺方法, 主要有物理法和化学法两大类。其中物理法包括微波法、辐射法、喷雾热分解法、高能球磨法、蒸镀法、激光气相法、激光烧触法、磁控溅射法、种子媒介法、超临界流体法; 化学法主要有液相还原法、溶胶-凝胶法、微乳液法、电解法、光还原法、化学沉积法等。其中液相还原法应用最为普遍, 因其设备投资少、工艺重现性好, 操作简便, 生产成本低, 易于实现产业化生产。

电子信息产业的发展, 在推动人类社会文明进步的同时, 也带来了危及人身健康的电磁辐射, 当今社会包括来自家用电器及输变电路的电磁辐射无

处不在。因此电脑、手机及其他电子设备的使用者, 迫切希望给予电磁辐射的防护, 分别采取辐射源电磁屏蔽和人身穿着防护服的方式加以解决。

银纳米材料根据使用要求不同, 分别以球形银纳米粉、一维银纳米线、二维银纳米片、三维银纳米立方体等形态提供。在电磁屏蔽领域使用一维银纳米线或制成屏蔽网结构, 或附着于纺织纤维上制成防护服, 相较于其他形态的银纳米材料, 可以大幅度降低银材用量, 从而达到大幅度减低产品制造成本的效果。电磁辐射的防护有两种方式, 其一是导体网络的屏蔽作用, 其二电磁辐射的大量吸收和能量转换。目前电磁屏蔽的方式应用较为普遍, 银纳米线不仅是价格相对低廉的贵金属材料, 其优质的导电、导热性能及抗氧化耐腐蚀性比其他金属材料铜、镍、铝等所不及的。因此银纳米线呈现广阔的市场前景。

1 银纳米线的制备工艺方法

化学液相还原法是制备银纳米线的主要工艺方法^[1]。Gao 等^[2]采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂、乙二醇为还原剂、160℃时还原 AgNO₃ 制备出长度为 6 μm, 直径为 70 nm 的银纳米线。Sun Y 等人^[3]在含有 PVP 及 AgNO₃ 的乙二醇溶液中, 以 Pt 纳米粒子为晶种, 在 160℃条件下, 反应生成长度 50 μm, 直径 30~40 nm 的银纳米线。Wang 等^[4]在 180℃的条件下, 用葡萄糖还原 AgCl 制得直径 100 nm 左右的银纳米线。Sun X 等^[5]以 PVP 作保护剂, 以葡萄糖为还原剂, 在高压釜中制备银纳米线。Murphy 等^[6]以 3~5 μm 球形银颗粒为晶种, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板, 抗坏血酸为还原剂, 还原 AgNO₃, 制备出直径为 10~20 nm, 长度为 2~4 μm 的银纳米线。Caswell 等^[7]用柠檬三酸钠作还原剂, 制备出直径为 35 nm, 长度为约 12 μm 的银纳米线。研究表明, 柠檬三酸钠还原剂在银纳米线的生成过程中起着重要作用, 十二烷基硫酸钠(SDS)起辅助作用, 当柠檬三酸钠的浓度很高时, 能够生成直径比更大的银纳米线。对此科技工作者用 Ostwald 熟化机制和晶体表面淘汰机理做出了解释^[8]。

2 银纳米线的生长机理

研究表明, 银纳米线是由以{111}面为孪晶面的 5 次孪晶晶种形成的^[1]。银纳米线的长轴方向为{110}面, 5 个侧面均为{100}面。反应初期, 通过 Ostwald 熟化过程, 形成 5 重孪晶晶种, 具有 5 重对称性, 其表面有 10 个{111}面包围着, 5 重孪晶银纳米颗粒可由 5 个单晶的四面体组合而成, 每个四面体的两边通过{111}孪晶面与临近四面体接触, 因为四面体的 2 个{111}孪晶面之间的角度为 70.53°, 所以将会形成 7.35°的间隙, 该间隙将形成孪晶面的边界, 是孪晶颗粒表面的高能位置, 将有助于从溶液中吸引银原子向此处靠拢, 实现银颗粒的局部快速生长, 最终导致多孪晶纳米颗粒单轴延长成棒状的纳米结构^[9]。新形成的侧面{100}通过 PVP 的选择性的包裹作用, 限制了该晶面的生长, 阻止其横向变粗; 而这种作用相对较弱的{111}面向两端持续生长, 最终生长成银纳米线。

3 影响银纳米线生成的主要因素

液相还原法制造银纳米线, 其形貌通过成核及生长过程的影响因素来控制。

3.1 晶种的晶型结构及数量

晶种的晶型结构, 尤其是缺陷结构(孪晶、堆垛层错等), 对晶体的最终形貌影响很大, 面心立方银的晶种为单晶结构时, 可以形成八面体、棱柱、立方体结构的银纳米晶, R 值标称为{100}面和{111}面晶体生长速度的比值, 当 R=0.58 时, {111}面方向生长大于{100}面方向的生长速度, 结果使{100}面逐渐增大, {111}面最终逐渐缩小, 直至最终消失, 生成银纳米立方结构; 当晶种为多孪晶结构时, 它们将生成银纳米球, 二十面体, 十面体和五重孪晶纳米棒; 当晶种含有堆垛层错结构时, 将生成银纳米片^[8-10]。由此可见, 晶种的晶型结构对未来银纳米颗粒的形貌有着至关重要的影响。晶种的形成受热力学、动力学及外界因素的影响。吉布斯-乌尔夫定律表明, 晶体上所有晶面的表面能之和最小者其形态最稳定, 比表面自由能最小的晶面, 对应于面网密度大的晶面, 相应的生长速度小, 因此晶体最终形成的晶面是面网密度大的晶面, 也就是比表面自由能小的晶面。对面心立方结构的金属银而言, 各个晶面的表面张力按 $\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{110\}$ 的顺序递增, 因此纳米银晶种受热力学控制趋向于由{111}面和{100}面构成的缺角立方八面体结构。当金属离子还原速度较慢时, 原子通过六方堆积方式进行成核。一个反应中会产生多种晶种, 孪晶晶种缺陷的位置能量较高, 通过添加离子的方式可以促使其有选择性的生成不同类型的晶种。

晶种法通常用于制备非球形银纳米颗粒。添加晶种促使进行非均匀成核。由于非均匀成核所需的临界自由能小于均匀成核, 所以提高了成核速率, 晶种数量多, 有较多的生长活性基点, 反应生长速度加快, 溶液中的银离子浓度大幅度减小, 很容易生成不同形状和尺寸的可控的银纳米颗粒。Chen 等人^[11]通过调节晶种的添加量制得不同形貌的银纳米颗粒。

3.2 还原剂

使用强还原剂时, 反应速度较快, 成核数量多, 容易生成各向同性的球形银纳米颗粒; 使用弱还原

剂时,晶核的生成和长大速度较慢,当修饰剂吸附于某些晶面时,诱导未被吸附的晶面快速生长,从而生成各向异性的银纳米材料。Dong 等^[12]分别用强、弱双还原剂,逐级还原的方法制备出银纳米三棱柱。在低温时用硼酸氢钠还原银离子,生成小尺寸银纳米颗粒;在较高温度下,用柠檬酸钠还原银离子,使银纳米颗粒转变为银纳米三棱柱。由此可见,前躯体的浓度、反应时间、反应温度、搅拌速度等反应条件,对银纳米材料的形貌和尺寸也有很大影响。

3.3 修饰剂

在银纳米晶体生长过程中,表面修饰剂,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、柠檬酸钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等,可以选择性地包覆在晶核的某些晶面上,一方面阻止颗粒团聚,另一方面诱导晶面异常生长,从而可以实现对银纳米颗粒的形貌控制。

1) PVP 是聚合物表面活性剂,其分子结构中的氧原子能与银的{100}面紧密结合,促使其他晶面的快速生长,He 等^[13]通过调节 PVP/AgNO₃ 的浓度比,分别制取了三角形、线形、立方体的银纳米颗粒。

2) 柠檬酸钠在制备三角形银纳米盘和银纳米带的过程中,主要通过和银晶种的{111}晶面的结合来实现的^[14]。

3) 小分子离子型添加剂 NaBr 中的 Br⁻选择吸附在银晶种的{100}晶面上,诱导生成不同形貌的银纳米颗粒^[7]。

3) 在反应过程中,加入 NaCl,使多晶的球形银纳米颗粒转变成三角形银纳米片^[15]。这些小分子离子型添加剂主要通过氧化刻蚀影响溶液中单晶和孪晶数量来调控银纳米颗粒的形貌。NaCl 还可以辅助快速生成银纳米线^[16]。

4 结语

1) 目前采用液相化学还原法制备各向异性的银纳米材料的工艺技术研究较多,具有操作简便、成本低廉、设备投资少等特点,但距离产业化推广应用尚待持续解决批量生产的技术问题,尤其是银纳米线的制备技术尚有诸多不确定性;其产品易于团聚,尽管采用一些有机介质分散剂增加其分散性,或将银纳米线储存于汽油或酒精中作短期存放等,其稳定性均需继续提高。

2) 液相化学还原法制备的银纳米材料,在制备过程中,主要影响因素是晶种的结构和数量,是内

因;但通过控制反应条件,以及采用不同的还原剂和表面修饰剂,促使特定晶面的优先快速生长,从而实现银纳米颗粒形貌和尺寸的有效控制,这一点已为多数科研工作者的实践证明是切实可行的。无疑为产品产业化生产的工艺技术及装备的研究奠定了一定基础。

参考文献:

- [1] 高敏杰,孙磊,王治华,等. 各向异性银纳米材料的制备及生长机制研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(11): 45-50.
GAO M J, SUN L, WANG Z H, et al. Progress on the preparation and growth mechanism of anisotropic silver nanomaterials[J]. Materials Review, 2012, 26(11): 45-50.
- [2] GAO Y, JIANG P, LIU D, et al. Synthesis, characterization and self-assembly of silver nanowires[J]. Chem phys lett, 2003, 380(1/2): 146-149.
- [3] SUN Y, YIN Y, MAYERS B T, et al. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinylpyrrolidone)[J]. Chem Mater, 2002(14): 4736-4738.
- [4] WANG Z, LIU J, CHEN X, et al. A simple hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires [J]. Chemistry, 2005, 11(1): 160-165.
- [5] SUN X, LI Y, Cylindrical silver nanowires: Preparation, structure, and optical properties[J]. Adv Mater, 2005, 17(21): 2626-2630.
- [6] MURPHY C J. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires[J]. Adv Mater, 2002, 14(1): 80-85.
- [7] CASWELL K B, BENDER C M, MURPHY C J. Seedless, surfactantless wet chemical synthesis of silver nanowires[J]. Nano lett, 2003, 3(5): 667-670.
- [8] XIA Y, XIONG Y, LIM B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics[J]. Angew chem int ed, 2009, 48(1): 60-65.
- [9] 曾艳丽,丁孝龙,李红臣,等. 形貌可控贵金属纳米颗粒的合成、光学性质及生长机制[J]. 物理化学学报, 2011, 27(6): 1273-1276.
ZENG Y L, DING X L, LI H C, et al. Morphology-controllable noble metal nanoparticles: synthesis, optical property and growth mechanism[J]. Acta physico-chimica

- sinica, 2011, 27(6): 1273-1276.
- [10] WILEY B, SUN Y, XIA Y. Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties[J]. Acc chem res, 2007, 40(10): 1067-1071.
- [11] CHEN S, CARROLL D L. Silver nanoplates: Size control in two dimensions and formation mechanisms[J]. J phys chem B, 2004, 108(18): 5500-5510.
- [12] DONG X, JI X, JING J, et al. Synthesis of triangular silver nanoprisms by stepwise reduction of sodium borohydride and trisodium Citrate[J]. J phys chem C, 2010, 114(5): 2070-2074.
- [13] HE Y, WU X, LU G, et al. A facile route to silver nanosheets[J]. Mater chem phys, 2006, 98(1): 178-182.
- [14] SUN Y, MAYERS B, XIA Y. Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process[J]. Nano lett, 2003, 3(5): 675-679.
- [15] YANG J, ZHANG G Q. Dissolution-recrystallization mechanism for the conversion of silver nanospheres to triangular nanoplates[J]. J colloid interf sci, 2007, 308(1): 157-162.
- [16] 张玉娟, 段涛, 竹文坤. 氯化钠辅助快速合成银纳米线的研究[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 6-11.
- ZHANG Y J, DUAN T, ZHU W K. Sodium chloride assisted synthesis of silver nanowires[J]. Precious metals, 2014, 35(1): 6-11.