

多元醇法制备银纳米线的研究进展

李 津¹ 李 伟¹ 彭 军¹ 杨天雨¹ 刘 皓^{1,2,3*}

(1.天津工业大学纺织学院,天津 300387;2.智能可穿戴电子纺织品研究所,天津 300387;
3.天津工业大学教育部先进复合材料重点实验室,天津 300387)

摘 要 由于银纳米线独特可调谐的光学性,良好的导电性、导热性以及极高的透明度而受到越来越多科研人员的关注。采用多元醇法制备银纳米线的工艺简单、成本低、效率高,且制备的银纳米线具有良好的控制形态和尺寸均匀性。为了更好地了解多元醇法,综述了多元醇法制备银纳米线的几种常见影响因素,以期制备出形貌稳定的高长径比的银纳米线,介绍了银纳米线在传感器、透明电极和太阳能电池等方面的应用。

关键词 银纳米线,多元醇,影响因素,应用

Progress of silver nanowire prepared by polyol method

Li Jin¹ Li Wei¹ Peng Jun¹ Yang Tianyu¹ Liu Hao^{1,2,3}

(1.Department of Textiles,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;2.Institute of Smart Wearable Electronic Textiles,Tianjin 300387;3.Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials,Ministry of Education,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387)

Abstract Due to the unique and tunable optics,good electrical conductivity,thermal conductivity and high transparency,the silver nanowires are attracting attention from more and more researchers.The polyol method is a simple and effective way to prepare silver nanowires with good control and uniform size,and the process is simple,low cost and high efficiency.In order to understand the polyol method well,several common influencing factors of silver nanowires prepared by polyol were reviewed to prepare silver nanowires with high aspect ratio and stable morphology.The application of silver nanowires in sensors,transparent electrodes,solar cells and so on were also introduced.

Key words silver nanowire,polyol method,influencing factor,application

银纳米线(AgNWs)因其优异的导电性、传热性、低表面电阻和极高的透明度等特点而被广泛应用^[1-3]。AgNWs的制备方法可以分为物理法和化学法。化学法因其工艺简单、操作方便、容易规模化等特点得到快速发展。其中,多元醇法因制备过程简单、产量高、条件温和成本低等优点获得越来越多科研工作者的关注。

1 多元醇法制备 AgNWs 的原理

通过表面活性剂和多元醇引发的各向异性生长作为还原剂和溶剂,通过还原前体来制备纳米产物的多元醇法是合成 AgNWs 和其他纳米结构的最流行方法。AgNWs 的生长通过异质成核,与乙二醇(EG)进一步作用生长为较小的不稳定颗粒,同时,

多元醇法中使用的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)与李晶结构{100}面的相互作用要明显强于同{111}面的作用,使得颗粒沿着{111}面逐渐生长成 AgNWs^[4-5]。

2 不同因素对多元醇法 AgNWs 合成的影响

2.1 温度

反应温度是多元醇法合成 AgNWs 的重要参数^[6]。高温是将 EG 转化成乙醇醛的至关重要的因素,可以将 Ag⁺还原成 Ag 原子。这种转化在氧气的帮助下可在 150℃ 以上发生。同时发现,在临界温度以下,高纵横比的 AgNWs 合成是不可能的。

在另一项研究中,Sun 等^[7]认为温度的重要性可归因于形成特定面的热能不足。他们系统研究了在相同条件下,改变温度对 AgNWs 形貌的影响。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51473122);中国博士后科学基金面上资助(2016M591390)

作者简介:李津(1962-),女,教授,主要从事针织和纺织服装工艺技术及产品开发,面料及服装舒适性方面的研究。

联系人:刘皓,副教授,主要从事智能纺织品和纳米材料的研究。

发现在 110℃ 下生长,形成微米尺寸的银结构,随着温度升高到 130 和 150℃,双粒子开始形成,并且生成棒状结构的趋势增强。当温度升高到 170℃ 时,可用的热能足以形成多晶粒子,产物以高产率形成 AgNWs。反应温度(190 和 200℃)的进一步提高,增加了由于可用于形成孪晶的过剩热能而在反应早期步骤中形成多晶粒子的数量,反而不能发现足够的 Ag 原子进一步生长。温度的改变,对 AgNWs 的直径和长度都产生了很大的影响。在 170℃ 时,AgNWs 的直径最小,并且长度相对较长,误差较小。

2.2 反应时间

反应时间的长短对于 AgNWs 的市场化应用有着至关重要的作用,时间的减少有利于效率的提高。2002 年,Sun 等^[4]第一次提出利用还原反应,加入 PVP 使其指向生长为均匀的 AgNWs,反应时间约为 90min。2008 年,Korte 等^[8]在油浴锅 151.5℃ 下,提出了在反应中加入氯化铜(I)或氯化铜(II)以在形成初始种子期间减少游离 Ag^+ 的量并清除吸附的氧气,使 AgNWs 优先生长,使反应时间缩减为 1h。制备出直径为 100nm,长度为 10~50 μm 的 AgNWs。2016 年,Wang 等^[9]通过控制 Cu^{2+} 的浓度在 30min 内合成了长度为 $49.4 \pm 24.3 \mu\text{m}$,直径在 31~57nm 之间的 AgNWs。

2.3 卤素原子

卤素原子在 AgNWs 合成中发挥着重要作用。如 Cl^- 和 Br^- ,具有与空气中氧气结合的倾向,并提供足够的蚀刻来影响各种银种子的相对比例。

Rycenga 等^[10]通过“氧化蚀刻”技术成功合成了不同的银纳米结构,得出结论: Cl^- 和氧的存在影响初始成核过程,并促进不同结构核之间的波动^[11-12]。在 Cl^- 存在情况下,合成过程中的溶解平衡取决于两个因素。一是 Cl^- 与 Ag^+ 反应产生 AgCl 胶体,这降低了溶液中游离 Ag^+ 的浓度;二是氧化蚀刻工艺,这是制备高产率单晶 AgNW 的好方法。 Cl^- 与氧结合,吸附{111}反应面,蚀刻孪晶种子,然后增加单种子的比例,有利于 AgNWs 的产生^[12-13]。

2015 年,Li 等^[14]通过引入 KBr 生成了直径在 40~50nm 之间的超细 AgNWs。通过场发射扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分别表征了 AgNNs 的形貌和结晶相。结果表明,KBr 的引入有助于高比例的 AgNWs 的生长,这是因为 AgBr

胶体在初始阶段形成,AgBr 胶体的解离反应从很大程度上影响了 Ag^- 的输送速率,其控制了 AgNW 的成核和生长,从而得到高长径比的 AgNWs。2016 年,Silva 等^[15]通过溴化介导的方式合成了直径小于 20nm 的 AgNWs,并且长径比大于 1000。该合成成功的关键在于通过采用 Br^- 和具有高分子量的 PVP($130 \times 10^5 \text{ g/mol}$)来限制纳米线的横向生长,从而将{100}侧面覆盖,以及使用注射泵将 AgNO_3 缓慢引入反应溶液中。通过优化封端剂和 AgNO_3 之间的比例,能够减缓还原动力学,并有效地直接将 AgNWs 沿纵向方向生长。

2.4 成核控制剂

AgNWs 已经通过不同的成核控制剂合成。大量的实验研究表明,成核控制剂的存在以及种类的不同对 AgNWs 的结构形貌具有强烈的影响。2014 年,Johan 等^[16]通过添加 CuCl_2 和 NaCl 来合成 AgNWs,实验显示,阳离子和阴离子 $[\text{Cu}(\text{II})]$, Na^+ 和 Cl^- 的存在对银纳米结构形貌存在影响。在没有成核控制剂添加时,相同条件下,合成的最终产物为银纳米颗粒和 AgNWs 的混合物。而在存在 PVP 的情况下,将 CuCl_2 或 NaCl 添加到 AgNO_3 的多元醇还原中极大促进了 AgNWs 的形成。 CuCl_2 和 NaCl 介导的合成过程中,有助于通过 AgCl 的形成并降低溶液中游离 Ag^+ 的浓度,随后,它将缓慢释放 Ag^+ ,这些都促进了线材长度所需的热力学稳定的倍增,使孪晶 Ag 种子高产量形成。同时,贵金属离子(Cu^{2+})通过 EG 还原成低价(Cu^+),然后与银纳米颗粒的表面反应并清除吸附的原子氧。此时, Cu^{2+} 可从溶剂中除去氧气,防止通过氧化蚀刻溶解的孪生种子,同时清除 Ag 种子表面吸附的氧原子,促进倍增孪生种子生长^[17]。

2016 年,Satoungar 等^[18]在不加成核控制剂、添加 FeCl_2 和 AlCl_3 以及混合溶液和 FeCl_3 4 种情况下成功制备出了 AgNWs,并进行了探讨。研究发现,在不同的条件下,得到的 AgNWs 在直径和长度上都有所差别。还发现,添加 FeCl_2 和 AlCl_3 极大促进了 AgNWs 的形成。并且,在 PVP 存在下,通过混合溶液 EG 和 1,2-丙二醇加入的试剂和 FeCl_3 作为第二介导的试剂成功制备了多种结晶 AgNWs,反应速率很大程度上取决于溶剂的黏度和还原能力。

2.5 其他条件

多元醇法制备 AgNWs 的过程中,可变的变量

还有很多,如 PVP 与硝酸银的摩尔比、PVP 分子量的大小以及成核控制剂的浓度和实验中的搅拌速率等都会很大程度上对 AgNWs 的产量和形貌产生重要的影响,需要进一步的探索研究。

3 应用

3.1 柔性传感器

2013 年,Wei 等^[19]就利用棉纤维浸泡 AgNWs 的简单方法制备出了一种柔性压力传感器。这种方法工艺成本低,易于放大,同时,基于生物的柔性压力传感器显示出了非常高的灵敏度(3.4kPa^{-1}),快速响应和松弛时间($<50\text{ms}$)和优异的稳定性(>5000 次装载/卸载循环)。这种简易装置可以很好地监测手部的用力情况,并及时传出信号。

2015 年,Yang 等^[20]利用聚氨酯(PU)与 AgNWs(直径为 70nm ,长度在 $10\sim60\mu\text{m}$ 之间)制备出动态稳定性好的可穿戴拉伸传感器。

3.2 透明电极材料

由于 AgNWs 的高透光率,与由锡掺杂的氧化铟(ITO)制成的透明电极相比,由 AgNWs 制成的透明电极显示出更高的灵活性,并且预期用于塑料电子学,再通过增加直径大的 AgNWs 长度,可以很好地减小雾度,与典型 AgNWs(直径和长度分别为 70nm 和 $10\mu\text{m}$)和 ITO 相比,由直径为 91nm 的 AgNWs 组成的透明电极显示出 $3.4\%\sim1.6\%$ 的低雾度和低薄膜电阻 $24\sim109\Omega/\text{sq}$,透光率为 $94\%\sim97\%$,可以很好应用于未来的光电子设备^[21]。

3.3 其他应用

AgNWs 由于良好的光电性能、很好的机械灵活性,可以以锐角弯曲而不破裂。由于其小直径,AgNWs 的横向局部表面等离子体共振峰可以被推到低于 400nm 的紫外区域,使其成为制造触摸屏、太阳能电池和智能窗的理想导电元件。2014 年,Langley 等^[22]利用 AgNWs 网络作为太阳能应用的前端电极,用来提供足够的光电性能,为太阳能电池的开发应用提供一种新的方法;2016 年,Fang 等^[23]利用 AgNWs/聚苯胺制备的复合膜作为高性能 X 波段(EMI)的屏蔽材料,为屏蔽方向的应用提供了新的思路;同年,Yan 等^[24]利用 AgNWs 和金属氧化物制备了复合透明电极并应用在紫外发光二极管中。另外,AgNWs 还可以作为加热器的保护层、制备电容式传感器等。

4 结论及展望

综述了多元醇法制备 AgNWs 的影响因素。温度对于 AgNWs 的制备有很大的影响,在相同条件下,温度的改变会使得 AgNWs 的形貌发生较大的变化,一般反应温度都在 150°C 以上,以便提供足够的热量。在相同的条件下,反应时间的缩短有利于效率的提高, Br^- 、 Cl^- 等卤素原子的添加可以得到形貌更加均匀、长径比相对较高的 AgNWs,而不同种类的成核控制剂在一定范围内可以减少反应时间,提高效率。AgNWs 的制备方法越来越高效且易于操作,可以更好地应用于智能传感器、用作透明电极材料以及催化等。

参考文献

- [1] Yarulin A, Yuranov I, Cárdenaslizana F, et al. Size-effect of Pd-(poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)) nano-catalysts on selective hydrogenation of alkynols with different alkyl chains[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(26): 13424-13434.
- [2] Tronc E, Fiorani D, Noguès M, et al. Surface effects in noninteracting and interacting $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2003, 262(1): 6-14.
- [3] Volokitin Y, Sinzig J, Jongh L J D, et al. Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles[J]. Nature, 1996, 384(6610): 621-623.
- [4] Sun Y G, Gates B, Mayers B, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing[J]. Nano Letters, 2002, 2(2): 165-168.
- [5] Chen C, Wang L, Yu H, et al. Study on the growth mechanism of silver nanorods in the nanowire-seeding polyol process[J]. Materials Chemistry & Physics, 2008, 107(1): 13-17.
- [6] Coskun S, Aksoy B, Unalan H E. Polyol synthesis of silver nanowires: an extensive parametric study[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(11): 4963-4969.
- [7] Sun Y G, 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.
- [8] Korte K E, Skrabalak S E, Xia Y. Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl^- or CuCl_2^- mediated polyol process [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(4): 437-441.
- [9] Wang S, Tian Y, Ding S, et al. Rapid synthesis of long silver nanowires by controlling concentration of Cu^{2+} ions[J]. Materials Letters, 2016, 172: 175-178.
- [10] Rycenga M, Kim M H, Camargo P H C, et al. Surface-enhanced raman scattering: comparison of three different molecules on single-crystal nanocubes and nanospheres of silver [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(16): 3932-

