

纳米银线的高效合成实验研究

张卜升, 操齐高, 赵盘巢, 陈昆昆, 党蕊, 孟晗琪

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 纳米银线的制备方法主要为多元醇法, 本研究针对传统多元醇法制备纳米银线长度较短且产率较低这一现状, 采用氯化铜为刻蚀剂, 抑制氧对银线的刻蚀性, 提升了银线产率及长度, 并考察了反应温度、PVP 和硝酸银摩尔比、硝酸银和刻蚀剂摩尔比等实验因素对银线形貌的影响。研究结果表明: 反应温度为 160 ℃、PVP 和硝酸银摩尔比为 1.5、硝酸银和刻蚀剂摩尔比为 200 时, 纳米银线生长平均长度可达 60 μm, 铜离子的加入可有效提升银线的收得率, 一次反应收得率超过 80%。

关键词: 纳米银线; 多元醇法; 刻蚀剂; 氯化铜

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2292-05

纳米银线(AgNWs)是一维纳米银材料的一种, 在 3 个维度中, 有 2 个维度在纳米级别, 另外 1 个维度的尺寸远远大于另外 2 个维度, 因纳米级别的尺寸效应, 具有良好的导电性, 优异的透光性、柔性, 且价格低廉、原料来源广^[1-4], 适应下一代电子设备轻便、易携、灵活、价廉、大面积制备等要求, 被认为是替代传统掺锡氧化铟(ITO)透明电极材料的下一代新型材料^[5,6], 目前已有大量的研究将其应用于太阳能电池, 近年来, 其制备研究受到了人们的广泛关注^[7,8]。

纳米银线的制备方法主要分为物理法和化学法, 物理法包括激光溅射法、电弧法等, 但物理法制备纳米银线对设备要求高、操作复杂, 因而限制了其实际应用^[9-11]。而化学法因其反应简单, 金属适应性较强, 故被广泛用于纳米银线的制备, 主要的制备方法有模板法、光辐射法、软化学法、水热合成法及多元醇法, 每种方法各具特色, 其中多元醇法又因工艺简单、产物纯净、可重复性高、适于大规模生产等特点被应用最广^[12-14]。多元醇法制备纳米银线的大规模研究起步于 2002 年, 美国华盛顿大学 Xia^[15]课题组以乙二醇为分散剂和还原剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为抑制剂, 以 Pt 为晶核, 在 160 ℃下还原硝酸银制备出了纳米银线, 以此为基础, 在国内外高校、科研机构及国家自然科学基金的支持下, 大批科研工作者被吸引投身到多元醇法制备纳米银线的浪潮中。如美国印第安纳大学 Gou^[16]等提出了一种微波炉中、无需 Pt 晶核存在下采用乙二醇还原硝酸银制备纳米银线的方法, 制备了直径 45 nm, 长度 4~12 μm 的银线; 日本九州大学 Tang^[17]等在

无 Pt 晶核存在, 氮气气氛下, 以 PVP 为分散剂, 采用乙二醇为试剂在 198 ℃下制备了直径 40 nm, 长度 5~30 μm 的银线; 土耳其中东技术大学的 Coskun^[18]等针对多元醇法制备纳米银线, 以乙二醇为溶剂, PVP 为分散剂, 硝酸银为银源, Cl⁻作为晶核诱发剂等条件下, 制备出了长度 5~40 μm 的银线。以上方法制备的纳米银线长度都较短, 不利于其应用推广。

纳米银线的生长过程包含 3 个阶段: (1) 银离子还原形成晶核: 多元醇一般在纳米银线制备中同时作为还原剂和溶剂存在, 高温下多元醇会分解生成醛类, 溶液中银离子在醛类的存在下被还原成为银原子成为晶核。(2) 晶核成长形成孪晶晶种: 银晶核形成后, 在溶剂中自由扩散, 形成适合纳米银线生长的孪晶晶种。(3) 孪晶晶种生长为纳米银线: 孪晶晶种包含 2 个晶面, 即{100}晶面和{111}晶面、通过抑制剂抑制{100}晶面的生长, 促进{111}晶面的生长, 从而制备出纳米银线。一般情况下, 溶液中的溶解氧会对晶种的{111}晶面造成刻蚀, 从而影响银线的长度及产率^[1,4-8,19]。

针对以上情况, 本研究采用氯化铜为刻蚀剂, 抑制银线生长过程中氧对银线的刻蚀性, 以提升银线产率及长度, 并考察了反应过程中反应温度、PVP 和硝酸银摩尔比、硝酸银和刻蚀剂摩尔比等实验因素对银线形貌的影响。

1 实验

原料及试剂: 硝酸银(分析纯); PVP(Mw=40000,

收稿日期: 2018-07-10

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305702)

作者简介: 张卜升, 男, 1987 年生, 硕士, 西北有色金属研究院电子材料研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86224473, E-mail: zhang-bs@qq.com

分析纯); 乙二醇(分析纯); 二水合氯化铜(分析纯); 氯化钠(分析纯); 无水乙醇(分析纯); 实验用水为去离子水。

仪器及设备: 电子天平、三口烧瓶、冷凝装置、油浴锅、离心机、X 射线衍射仪、场发射扫描电镜。

分别配制不同浓度的硝酸银乙二醇溶液, PVP (Mw=40000)乙二醇溶液以及 CuCl_2 乙二醇溶液待用。

将三口烧瓶固定在油浴锅上、瓶口顶端加装冷凝装置并加热到固定温度, 采用移液管向三口烧瓶中分别加入一定量的 PVP 和 CuCl_2 溶液, 并磁力搅拌约 5 min, 然后采用蠕动泵加入一定量的硝酸银溶液, 加入时长为 10 min, 设定反应过程中磁力搅拌速率为 200 r/min, 固定温度下反应 4 h 后将三口烧瓶置于空气中自然冷却至室温。

反应产物采用去离子水和无水乙醇分别洗涤 2 次, 并在 4000 r/min 下离心分离 10 min 后分散于无水乙醇中。将分离后的产物滴加在硅片上用扫描电镜 (SEM), 观测其形貌, 将剩余样品烘干后用 X 射线衍射 (XRD) 仪测其晶格类型。

2 结果与讨论

2.1 氯化铜对纳米银线形貌及产率的影响

分别配制 PVP 浓度为 126 mmol/L, CuCl_2 浓度为 6.3 mmol/L, NaCl 浓度为 12.6 mmol/L, 硝酸银浓度为 90 mmol/L 的乙二醇溶液。

实验 A (无 Cu^{2+} 存在): 按实验步骤中顺序分别向三口烧瓶中移取 PVP、NaCl 及硝酸银溶液 15、1、14 mL, 混匀后溶液中 PVP、NaCl 及硝酸银浓度分别为 63、0.42、42 mmol/L。

实验 B (Cu^{2+} 存在): 按实验步骤中顺序分别向三口烧瓶中移取 PVP、 CuCl_2 及硝酸银溶液 15、1、14 mL, 混匀后溶液中 PVP、 CuCl_2 及硝酸银浓度分别为 63、0.21、42 mmol/L。

图 1 为实验 A 和 B 条件下纳米银线的 SEM 照片。由图 1 可知, 当无 Cu^{2+} 存在时, 虽然也有银线生成, 但银线普遍生长的较短, 且实验产物中夹杂有大量的银颗粒, 如图 1a 中圆圈所示, 银线产率较低。而当 Cu^{2+} 存在时, 几乎所有的银源都最终生长成为纳米银线, 产物中基本没有银颗粒存在, 银线产率较高, 生长的较长。这是由于银线的生长过程表现为孪晶品种 {111} 方向的生长促进及 {100} 方向的生长抑制, 在反应过程中 PVP 优先吸附于 {100} 晶面而使 {111} 晶面裸露生长^[4-8], 但由于溶液中存在氧, 其会对银晶种 {111} 晶面造成氧化刻蚀, 使 {111} 晶面的银重新溶解^[19], 从而使银线长度变短, 产率降低, 形成颗粒较多, 而当

溶液中加入 Cu^{2+} 后, 乙二醇在高温下生成的醛类会将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 而 Cu^+ 同时会消耗溶液中的氧, 再被氧化为 Cu^{2+} , 从而抑制溶液中氧对银线 {111} 晶面的氧化刻蚀, 保证银线生长的较长且提高其产率。

Cu^{2+} 存在下生成的银线 XRD 图谱如图 2 所示, 图谱中出现了 4 个衍射峰, 分别对应 (111)、(200)、(220) 以及 (311) 的衍射峰 (见 JCPDS file 04-0783), 表明产物为银晶型。

2.2 反应温度对纳米银线形貌及产率的影响

在银线的生长过程中, 晶核形成阶段可以用单分散颗粒形成的 Lamer 模型解释, 即当组分浓度超过最低成核浓度时, 溶液中大量成核, 由于成核及长大的消耗, 浓度很快降低到最低成核浓度以下, 成核结束, 而这一过程中晶核的最低成核浓度受温度影响^[20-22], 且在银源数量一定的情况下, 银线的生长速率及其形貌也受温度影响。因此, 反应温度是影响纳米银线形貌及产率的一个重要因素。

对于实验 B 所述工艺流程, 考察了 120~180 °C 之间, 不同反应温度下纳米银线的形貌及产率变化情况, 相关 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可知, 当温度为 120 °C 时, 生成的全是银颗粒; 温度升高到 130 °C 时, 已有较短的纳米银线生成, 当温度继续升高, 纳米银线生长的越来越长且产率越来越高; 当温度达到 160 °C 时, 纳米银线在生长的规模和产率上均逐渐接近平衡。

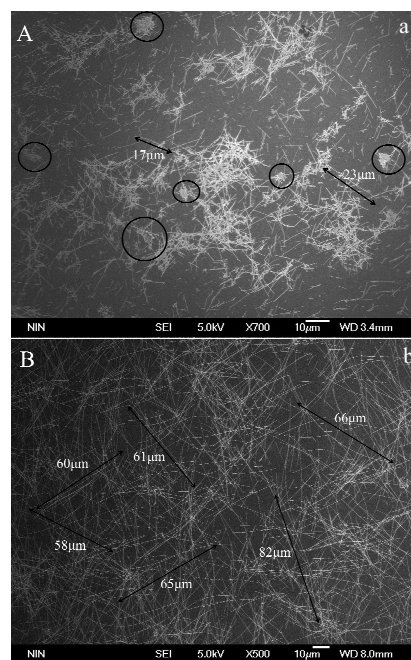


图 1 实验 A、B 条件下纳米银线形貌

Fig.1 SEM images of AgNWs under different experiment conditions: (a) A and (b) B

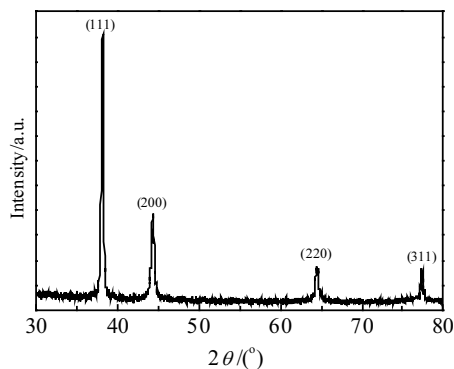


图 2 纳米银线 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of AgNWs with Cu^{2+}

由此得出, 在本研究所述实验体系下, 银纳米颗粒向银纳米线生长转变的临界温度是 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$; 当温度达到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 纳米银线产率较高且生长较长, 反应产率超过 80%; 当温度进一步升高到 $170\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 银线的长度及产率均变化不大, 考虑到能耗因素, 选择反应温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

以上现象及结论的产生是由于孪晶晶种生成及生长具有较高的能量壁垒, 当温度较低($<130\text{ }^{\circ}\text{C}$)时, 不足以保证纳米银线的生成, 而当温度升高时, 孪晶晶种生成率越来越高, 其(111)晶面生长也得到促进, 可以保证银线生长的更长。

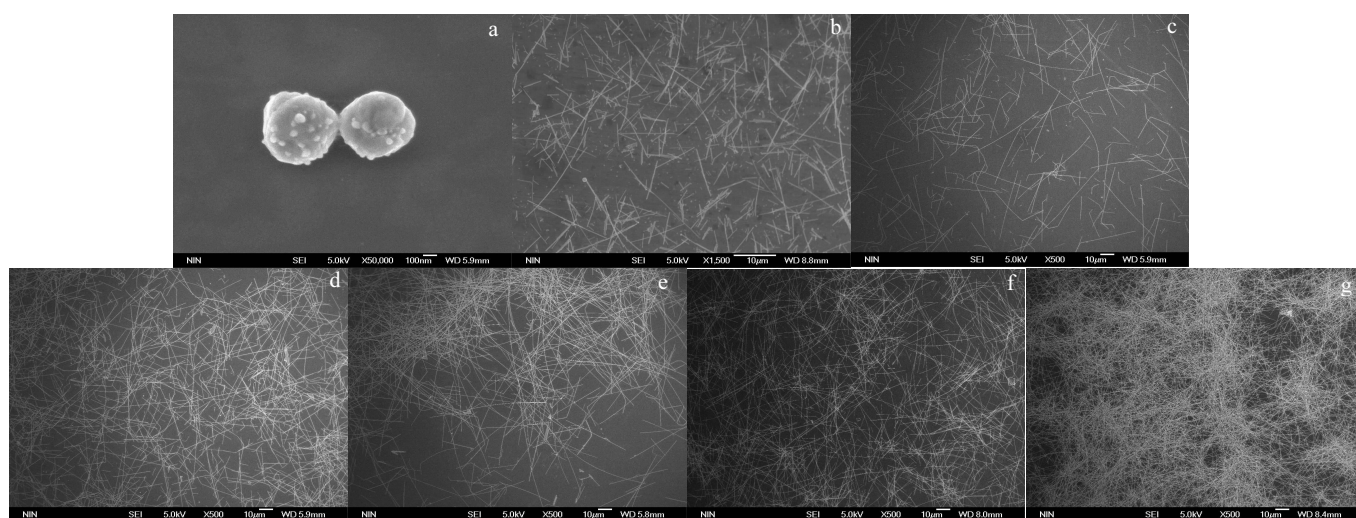


图 3 不同反应温度下纳米银线的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of AgNWs at different temperatures: (a) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, (f) $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (g) $180\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.3 PVP 和硝酸银摩尔比对纳米银线形貌及产率的影响

纳米银线形成的关键是 PVP 优先包覆于孪晶晶种 {100} 晶面, 使 {111} 晶面裸露从而促进其生长, 当 PVP 加入过多时, 其对 {100} 晶面进行包覆后也会对 {111} 晶面进行包覆, 当 PVP 加入过少时, 其不足以对 {100} 晶面进行包覆, 从而均可造成晶种的各向同性生长^[4-8], 并直接影响纳米银线的形貌及产率。因此, PVP 和硝酸银摩尔比是影响纳米银线形貌及产率的一个重要因素。

对于实验 B 所述工艺流程, 设定反应温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 考察了 PVP 和硝酸银在摩尔比为 1、1.5、2、2.5 下纳米银线的形貌及产率变化情况, 相关 SEM 照片及长度变化规律如图 4、图 5 所示。由图 4 及图 5

可知, 纳米银线长度随 PVP 和硝酸银摩尔比的增大呈现先增大后减小的变化规律, 当摩尔比为 1.5 时, 银线长度生长最长、长径比更高, 这是由于当 PVP 的加入量较多或较少时, 均会造成孪晶晶种的各向同性生长, 纳米银线生长短而粗。因此, 选择 PVP 和 AgNO_3 的最佳摩尔比为 1.5。

2.4 硝酸银和 CuCl_2 摩尔比对银线形貌及产率的影响

CuCl_2 的加入也会影响纳米银线的形貌和产率, 氯离子的引入将和溶液中的银离子一起形成氯化银胶体, 降低溶液中游离银离子的浓度, 降低成核数量, 随着反应的进行, 氯化银中的银离子释放到溶液中以保证更多的银源用于纳米银线的生长^[17], 从而可以得到更长的银线。

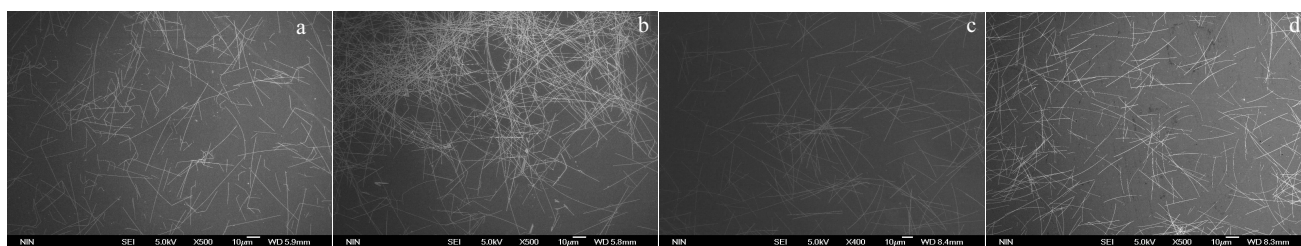


图 4 不同 PVP 和硝酸银摩尔比下纳米银线的 SEM 形貌

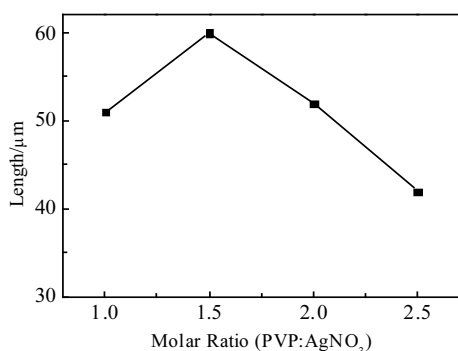
Fig.4 SEM morphologies of AgNWs with different molar ratios of PVP:AgNO₃: (a) 1, (b) 1.5, (c) 2, and (d) 2.5

图 5 纳米银线长度随摩尔比变化规律

Fig.5 Length of AgNWs with different molar ratios of PVP:AgNO₃

对于实验 B 所述工艺流程, 设定反应温度为 160 °C, 考察了硝酸银和 CuCl₂ 在摩尔比为 100、200、400、600 下纳米银线的形貌及产率变化情况如图 6、图 7 所示。由图 6 及图 7 可知, 纳米银线长度随硝酸银和 CuCl₂ 摩尔比的增大呈现先增大后减小的变化规律, 当摩尔比为 200 时, 纳米银线长度生长最长, 这是由于氯离子加入较少时, 晶种生成较多, 银线较短, 氯离子加入较多时, 晶种生长受到限制, 颗粒略多。因此, 选择硝酸银和 CuCl₂ 的最佳摩尔比为 200, 此时纳米银线平均长度为 60 μm, 产率超过 80%。

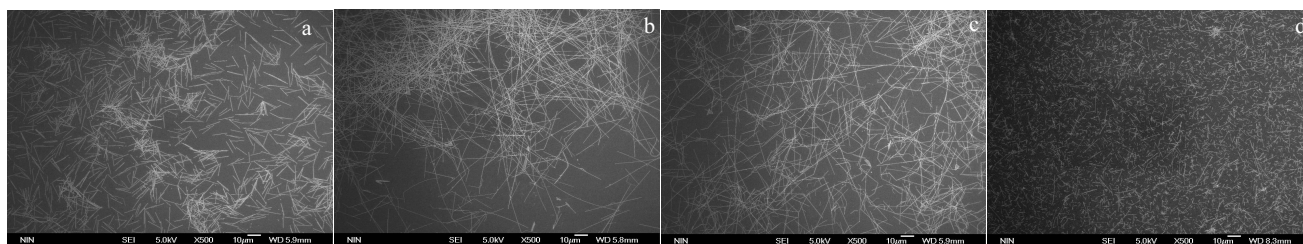
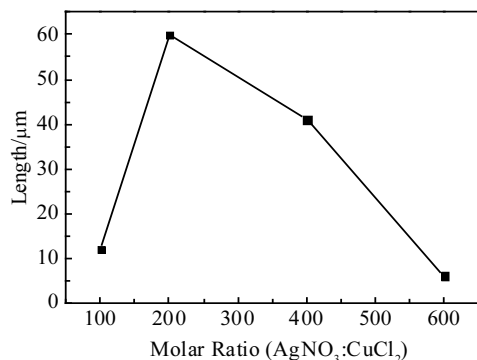
图 6 不同硝酸银和 CuCl₂ 摩尔比下纳米银线的形貌Fig.6 SEM morphologies of AgNWs with different molar ratios of AgNO₃:CuCl₂: (a) 100, (b) 200, (c) 400, and (d) 600

图 7 纳米银线长度随摩尔比变化规律

Fig.7 Length of AgNWs with different molar ratios of AgNO₃:CuCl₂

3 结 论

1) 相比于传统纳米银线制备工艺, 氯化铜的加入可有效提升纳米银线生长的长度及产率。

2) 乙二醇体系下, 纳米银线生长的最佳条件为反应温度为 160 °C、PVP 和硝酸银摩尔比为 1.5、硝酸银和刻蚀剂摩尔比为 200。

3) 一次反应下, 纳米银线生长的平均长度可达 60 μm, 产率超过 80%。

参考文献 References

- [1] Jia Y, Chen C, Jia D *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2016, 8(15): 9865

- [2] Xie Hui(谢 辉), Xiong Nana(熊娜娜), Zhao Yuzhen(赵玉珍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2016, 45(10): 2503
- [3] Liu Xueran(刘学然), Liu Yongbing(刘勇兵), Sun Yu(孙 瑜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 769
- [4] Jiu J, Araki T, Wang J *et al. Mater Chem A*[J], 2014, 2(18): 6326
- [5] Hauger T C, Al-Rafia S M I, Buriak J M. *Applied Materials and Interfaces*[J], 2013, 5(23): 12 663
- [6] Shang Z, Li J, Fan C *et al. Nanotechnology*[J], 2018, 29(21): 215 708
- [7] Sciacca B, Jorik V D G , Polman A *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(5): 976
- [8] Moon H, Won P, Lee J *et al. Nanotechnology*[J], 2016, 27(29): 295
- [9] Lee H, Kim M, Kim I *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(22): 4541
- [10] Hu Yongli(胡永利), Peng Cheng(彭 程). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 1197
- [11] Xia Xingda(夏兴达), Yang Bingchu(杨兵初), Zhang Xiang(张 祥) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2016, 47(5): 5091
- [12] Xu Jian(徐 建), Han Xia(韩 霞), Zhou Lihui(周丽绘) *et al. The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2006, 6(2): 323
- [13] Pu Yong(蒲 勇), Ruan Haibo(阮海波), Liu Bitao(刘碧桃) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2016, 35(11): 54
- [14] Lei Bowen(雷博文), Chu Yongguo(堵永国), Wang Zhen(王震). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2017, 36(1): 1
- [15] Sun Y G, Yin Y D, Xia Y N *et al. Chem Mater*[J], 2002, 14: 4736
- [16] Gou L F, Chipara M, Zaleski J M. *Chem Mater*[J], 2007, 19: 1755
- [17] Tang X L, Tsuji M, Jiang P *et al. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*[J], 2009, 338(1): 33
- [18] Coskun S, Aksoy B, Unalan H E. *Crystal Growth & Design*[J], 2011, 11(11): 4963
- [19] Yu Haojie(俞豪杰), Li Xiaoxiao(李晓晓), Wang Li(王 立). *CIESC Journal*(化工学报)[J], 2013, 64(2): 749
- [20] Yang Hui(杨 辉), Yang Gai(杨 改). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 415
- [21] Wang Yuehui(王悦辉), Zhang Qi(张 琦), Wang Ting(王 婷) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2207
- [22] Lai Wenzhong(赖文忠), Zhao Wei(赵 威), Li Xingguo(李星国). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1311

Experimental Research on Efficient Synthesis of Silver Nanowires

Zhang Bosheng, Cao Qigao, Zhao Panchao, Chen Kunkun, Dang Rui, Meng Hanqi
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Silver nanowires synthesized by the traditional polyol process, which is the main method for the synthesis of silver nanowires, possess short length and low yield. In the present paper, CuCl_2 was used as the etching agent to improve the length and yield of silver nanowires, which can prevent the oxidative etching. Besides, the effects of temperature, molar ratio of polymer to AgNO_3 and molar ratio of AgNO_3 to CuCl_2 were all considered. The results show that the length of silver nanowires can grow to 60 μm and the yield of silver nanowires can exceed 80% when the temperature is 160 $^\circ\text{C}$, the ratio of PVP to AgNO_3 is 1.5, and the ratio of AgNO_3 to CuCl_2 is 200.

Key words: silver nanowires; polyol process; etching agent; copper chloride

Corresponding author: Zhang Bosheng, Master, Electronic Materials Institute, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86224473, E-mail: zhang-bs@qq.com