

多元醇法成長銀奈米線之行為研究

洪聯強、*賴孝武

南臺科技大學化學與材料工程系

*swlai@stust.edu.tw

摘要

本研究採用多元醇法製備一維銀奈米線，並討論在不同的合成條件下如反應溫度、反應時間、合成單體濃度、及成核劑對銀奈米線成長的影響。在實驗過程中，我們詳細討論了不同體積比的 AgCl、AgNO₃ 與 PVP，以及反應溫度與時間對一維銀奈米線製備的影響。合成後的一維銀奈米線通過紫外光-可見光光譜儀來判斷產物之吸收峰波長並預測可能結構，再以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察產物表面形貌以驗證與 UV-Visible 光譜的關連。結果顯示，通過改變 AgCl 和 AgNO₃、PVP 的重量，反應溫度與時間，可以製備出具有良好縱橫比的一維銀奈米線，最佳技術參數為 AgCl:0.05 g、AgNO₃:0.11 g、PVP:0.68 g、反應溫度: 160 °C、反應時間: 24 min 合成條件下，可獲得平均長度約 18.54 μm 之銀奈米線。此外，我們更進一步發現，使用 UV-Vis 光譜與 SEM 形貌比對分析，可以有效分辨出銀奈米線的吸收峰訊號會落在 350 nm 和 380 nm 附近，銀奈米粒子會落在 400-420 nm 左右位置，若這些位置同時都出現吸收峰訊號，則是銀的顆粒與長徑比較小的銀奈米線共存。

關鍵詞：多元醇法、銀奈米線、一維奈米材料

A Study of Growth Behavior on the Preparation of Silver Nanowires by Polyol Method

Lian-Qiang Hong, *Hsiao-Wu Lai

Department of Chemical and Materials Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology

Abstract

This study explores the growth behavior of one-dimensional silver nanowires (Ag NWs) prepared using the polyol method. The effects of various reaction conditions, such as reaction temperature, reaction time, monomer concentration, and nucleating agent, on the growth of Ag NWs are discussed in detail. Specifically, the effects of AgCl, AgNO₃, and PVP at different volume ratios, reaction temperatures, and reaction times on the preparation of one-dimensional Ag NWs are examined. The synthesized Ag NWs are characterized using ultraviolet-visible spectrometer (UV-Vis) to predict their possible structure, and their surface morphology is observed with a scanning electron microscope (SEM) to confirm the correlation with the UV-Vis spectrum. The results show that changing the volume, reaction temperature, and time of AgCl, AgNO₃, and PVP can produce one-dimensional Ag NWs with a good aspect ratio. Under optimal process parameters (AgCl: 0.05 g, AgNO₃: 0.11 g, PVP: 0.68 g, reaction temperature: 160 °C, and reaction time: 24 min), Ag NWs with an average length of approximately 18.54 μm can be obtained. Furthermore, this study demonstrates that UV-Vis spectroscopy can effectively distinguish the main absorption peaks for Ag NWs of 350 nm and 380 nm and silver nanoparticles (Ag NPs) of 400 nm and 420 nm. Overall, the polyol method shows promise as an effective way to produce one-dimensional nanomaterials, particularly silver nanowires.

Keywords: Polyol Method, Silver Nanowires, One-dimensional Nanomaterials

壹、前言

一、材料發展

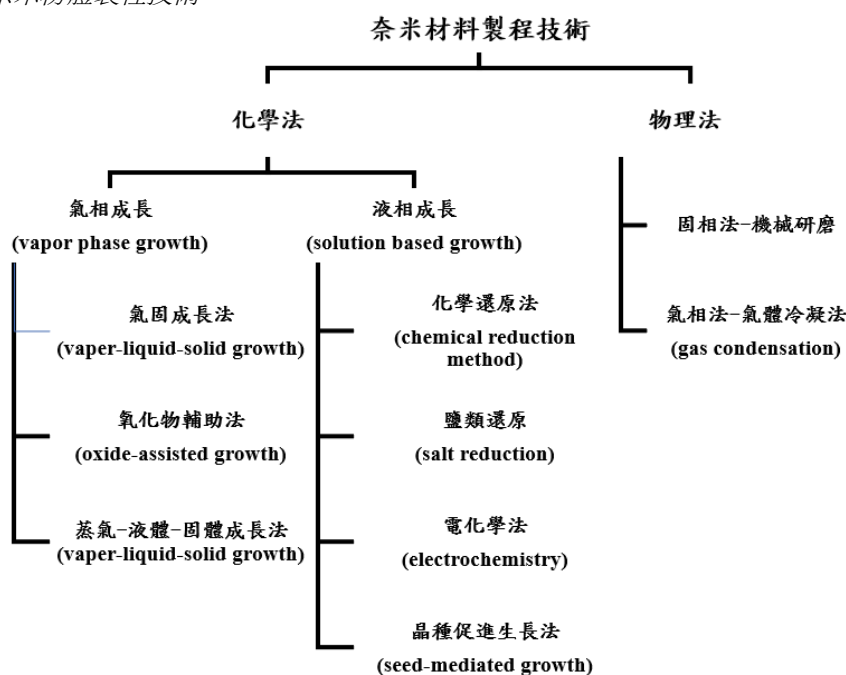
走在大街上或搭乘大眾運輸工具時，低頭族已是一種常態景象。人手一支智慧型手機加上 iPad，讓人隨時隨處都可上網瀏覽、查詢資訊，或與好友分享訊息，這代表電子科技已無所不在。隨著時代的進步，科技發展日新月異，電子產品已朝向輕、薄、短、小的趨勢發展，也促使人類對於微小材料之需求從原本的微米（micrometer； $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\ \text{m}$ ）範圍進一步提升至奈米（nanometer； $1\ \text{nm} = 10^{-9}\ \text{m}$ ）範圍。

作為多種電子產品的關鍵元件-透明導電薄膜隨著軟性電子元件的發展以及稀有金屬鋼的資源開始有短缺的情形，促使一些新型的導電材料迅速的崛起，這些新興材料包含導電高分子、奈米碳管、石墨烯以及金屬奈米線等 [1-7]，其中石墨烯和金屬奈米線，由於本身的結構及獨特的性質，是近年來十分熱門的研究材料，特別是金屬銀（silver；Ag）的奈米線（nanowire；NW）是用於柔性耐彎折電極的有前途的構件，也是製造柔性有機發光二極管（OLED）等軟電子器件的關鍵部件。在過去的二十年中，關於銀的奈米科學與技術的發展迅速成長，所提出的研究甚多，不僅限於其奈米結構的製備與鑑定，更著重其材料的微細化及多功能性，讓科技產品附加的應用價值提高，已成為必然的趨勢。

二、一維奈米材料製備技術

常見的一維奈米材料的製備技術（如圖 1）在化學法中主要可分為氣相成長（vapor phase growth）及液相成長（solution based growth）；氣相成長包括氣固相成長法（vapor-solid growth）、氧化物輔助法（oxide-assisted growth）、蒸氣-液體-固體成長法（vapor-liquid-solid growth）等；液相成長法則有化學還原法（chemical reduction method），包含鹽類還原（salt reduction）、電化學法（electrochemistry）、晶種促進生長法（seed-mediated growth）等；其中化學還原法最常被使用來合成一維奈米材料，此方法能夠得到極大的產量，且為了防止奈米材料聚集，在合成時常加入聚合物或界面活性劑來穩定。而形成一維奈米結構的重要因素為結晶構造之成核，當固體之基礎材料如：原子、離子、分子之濃度達到足夠的量時，會藉由均質成核（homogeneous nucleation）聚集成核或團簇，這些團簇會作為晶種使晶體進一步成長。在合成奈米線的方法中，為主要控制成長的參數，用以得到相當尺寸的一維奈米結構。

圖1
奈米粉體製程技術



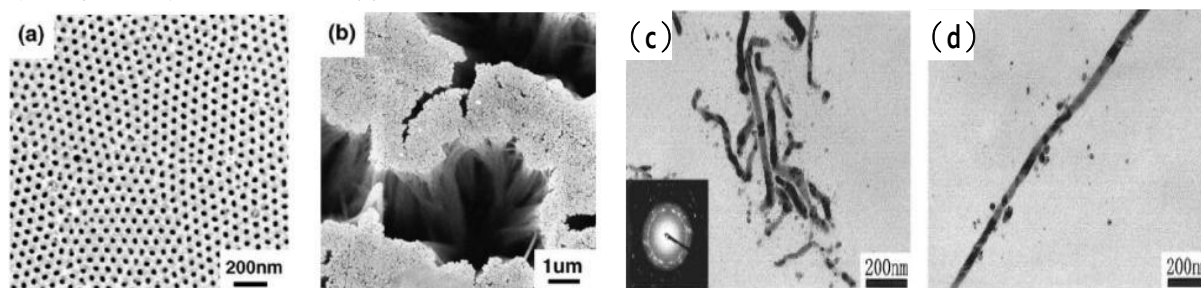
三、銀奈米線的製備方法

(一) 模板合成法 (template-mediated process)

模板合成法是現在製備一維奈米材料常被使用的方法之一，由於有許多不同種類的模板被研究及製造，所使用的模板又可分為硬模板 [8] 和軟模板 [9]。硬模板是指已經合成好的、具有奈米孔洞通道之模板來當作反應的容器，控制原子團簇的堆積做非等向性成長，形成一維奈米結構。例如：多孔陽極氧化鋁薄膜 (AAMs) [10, 11]、奈米碳管 (carbon nanotubes) [12] 等，圖 2 (a) 為合成好之多孔陽極氧化鋁薄膜；(b) 則為利用圖 2 (a) 之硬模板，利用電化學沉積法還原 AgNO_3 ，合成銀奈米線於孔徑內。模板合成法最大之優點是可以得到均勻化的銀奈米線，也可以藉由模板的孔徑來控制銀奈米線的長寬，缺點是取出銀奈米線需移除模板，需要繁雜的步驟。軟模板通常指的是有機分子或高分子聚合物，例如：DHBC (double-hydrophilic block copolymer; DHBC) [13]，透過凡德瓦力，吸附反應物往一維方向成長，在還原過程中抑制晶面的堆疊，而呈現非等向的成長。軟模板可以改善使用硬模板之缺點，但是合成出的銀奈米線的形貌和產率都比硬模板差。

圖 2

穿隧式電子顯微鏡 (TEM) 分析



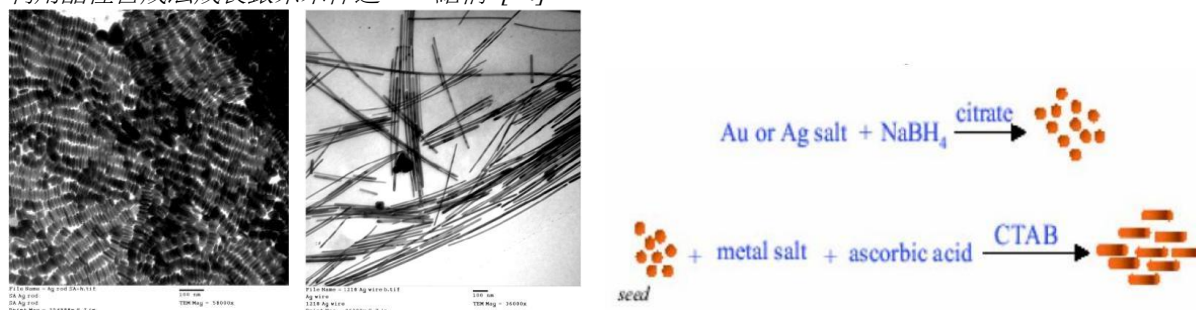
(a) 多孔陽極氧化鋁薄膜(AAMs)；(b) 多孔陽極氧化鋁薄膜合成銀奈米線；(c) 奈米銀線繞射圖；(d) 奈米銀線

(二) 晶種合成法 (seed-mediated growth)

Nikkil R. Jana [14] 等人於 2001 年利用晶種成長來製備銀奈米棒 (圖 3)，此方法先以強還原劑 (NaBH_4) 將金屬鹽 (AgNO_3) 還原成銀奈米顆粒，並以醋酸鈉 (sodium citrate) 作為包覆劑防止晶種顆粒過大，而這些金屬顆粒半徑為 3~5 nm 並可當作非等向性奈米結構的晶種，之後將晶種丟入生長液中，生長液中包含了弱還原劑 (ascorbic acid)、柱狀型微胞模板 (CTAB)、以及高濃度的金屬鹽 (AgNO_3)，在此反應中若不加入晶種則金屬鹽將無法被還原，另外當晶種和金屬鹽之比例固定時，pH 值越低則奈米棒的長度越長。

圖 3

利用晶種合成法成長銀奈米棒之 TEM 結構 [14]



(三) 多元醇合成法 (polyol process)

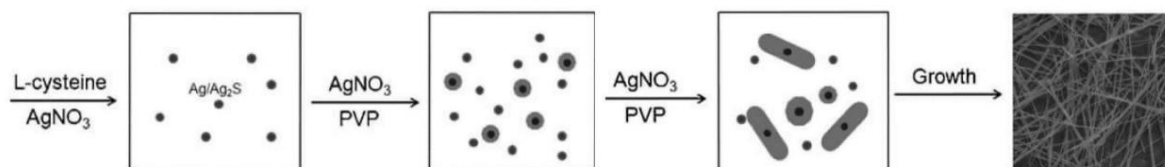
多元醇法作為一種在較低反應溫度下合成 Ag NWs、理想的形貌、高產量的常用的方法，多元醇法具有明顯的優勢。Ag NWs 的製備可分為三個步驟：成核、從核到晶種的演化以及從晶種到奈米晶的成

長，在使用多元醇法製備 Ag NWs 的過程中， AgNO_3 通常用於獲得 Ag NWs 的晶種，通常選擇 Pt 或 Ag 存在 PVP 中。在還原 AgNO_3 的過程中用乙二醇（EG），合成的 Ag NWs 可以控制在 30-40 nm，長度可達 50 μm 。

Y. Xia [15-17] 等人於 2002 年利用多元醇法成功合成出銀奈米線之結構，此團隊的製程是以乙二醇作為溶劑並升溫至 160 $^\circ\text{C}$ 預熱，接著加入氯化鉑（ PtCl_2 ）進行成核的步驟，藉由具有弱還原性的乙二醇溶劑還原成 5 nm 的鉑粒子，隨後加入一定莫耳濃度比率的 AgNO_3 以及 PVP 高分子聚合物至反應系統中，進行銀奈米線之成長（如圖 4）。

圖 4

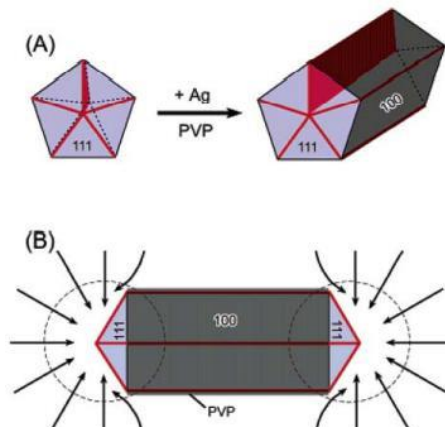
多元醇法製備銀奈米線流程圖 [15-17]



多元醇法在製程方面，選擇的是具有弱還原能力的有機溶劑作為溶劑，並以溫度來控制金屬化合物的溶解力和還原力，依此來決定金屬的成核及成長速率，接著在成核的部分，以不同的金屬化合物提供金屬離子作為前驅物，進一步藉由系統內的化學反應以及氧化蝕刻效應還原成核粒子，成長部分則是在特定溫度下加入一定量莫耳比率的高分子聚合物和銀金屬化合物，進行銀奈米結構之成長，圖 5 顯示銀金屬化合物提供銀離子，藉由多元醇還原成銀奈米粒子吸附在成核粒子上的特定的晶面進行成長，高分子聚合物則是作為分散劑和晶面輔助成長劑，控制銀奈米粒子往特定方向成長 [15]。

圖 5

多元醇合成反應時 PVP 吸附於特定晶面之示意圖 [15]



四、銀奈米線的應用與分析技術

根據銀奈米線的直徑與長度變化，我們可對不同的應用進行分類：例如厚銀奈米線應用於太陽能電池可製備高霧度透明導電膜來捕獲光以提高效率 [18]，而觸控螢幕或顯示器則需要具有高縱橫比（high aspect ratio）的超薄銀奈米線 [19]。因此，合成的銀奈米線直徑和長度估算是為最終目標分類的關鍵步驟，雖然使用光學顯微鏡（Optical microscope；OM）或 SEM 也可以看到和測量奈米線的長度（誤差較大），但為了產業應用的考量，發展並建立具有快速、高分辨率透射技術是必要的。此時，紫外-可見吸收光譜法（UV-Vis）就成為一種可用於研究銀奈米結構形態的重要工具，因其顯示了與具有不同形狀的銀奈米結構在不同頻率下表現出表面等離子共振（surface plasmon resonance；SPR）直接相關的光學特性 [20-21]。目前使用 UV-Vis 只能判斷其直徑，尚無法很完整的描繪及判斷長度，如 Wu 等人 [22] 添加高分子量為 58,000 g mol^{-1} 的聚乙炔吡咯烷酮（Poly（N-vinyl-2-pyrrolidone）；PVP）進行銀奈米線合成並使

用 UV-V 分析，發現在 350 nm 處出現吸收峰且與 TEM 觀察結果一致；而當使用低分子量為 10,000 g mol⁻¹ 的 PVP 時，只能觀察到 400 nm 處的吸收峰以及觀察到銀奈米顆粒。Azani 和 Hassanpour 研究團隊 [23] 發現在純化銀奈米線懸浮液的 UV/Vis 光譜中有 2 個主要吸收峰分別為：最大峰 (λ_{max}) 對應於橫向等離子體共振，較弱的峰 (λ_{weak}) 歸因於具有一維結構的四極共振，且這兩個主峰的相對位置會隨著銀奈米線的直徑改變而改變，在較細的奈米線中，這兩個峰較為接近；而當銀奈米線的直徑增加，這兩個峰彼此遠離。

目前為止，雖然已有許多文獻研究在不同變因的影響下產出之銀奈米線之形貌特徵，但還沒有系統性的整合判斷其相關變因與銀奈米線形貌關聯以及對應分析的研究。而化學還原法中的多元醇法與其他方法相比，是相對簡易且經濟的方法，故本研究使用多元醇法製備銀奈米線，並以 AgCl, AgNO₃ 和 PVP 的重量比例為基礎變因，加以探討在不同反應時間及溫度等多重環境變因系統下，如何獲得較好的銀奈米線型態，過程中並使用 UV-Vis 光譜分析，可成功解釋在多元醇法系統下銀奈米線成長之行為。

貳、實驗步驟

一、實驗原理與設備

多元醇法是利用多元醇之醇基將金屬離子還原成金屬，並使金屬原子披覆在載體上。將金屬前驅物以及載體溶於多元醇中，加熱進行還原反應，利用 PVP 包覆限制成長方向以獲得銀奈米線。本實驗將以多元醇合成法 (polyol process) 製備一維銀奈米線。首先以 AgNO₃ 作為前驅物、PVP 作為界面活性劑、乙二醇作為溶劑，並利用 AgCl 作為核種，探討多元醇法製備銀奈米線在不同的溫度、時間、單體重量 (濃度) 的條件下對銀奈米線成長之影響。研究顯示，多元醇合成中的主要還原劑實際上是乙醇醛 (GA, HOCH₂CHO)，它是乙二醇 (EG, HOCH₂CH₂OH) 在存在高溫下的環境下氧化的產物，如公式 (1) 所示：



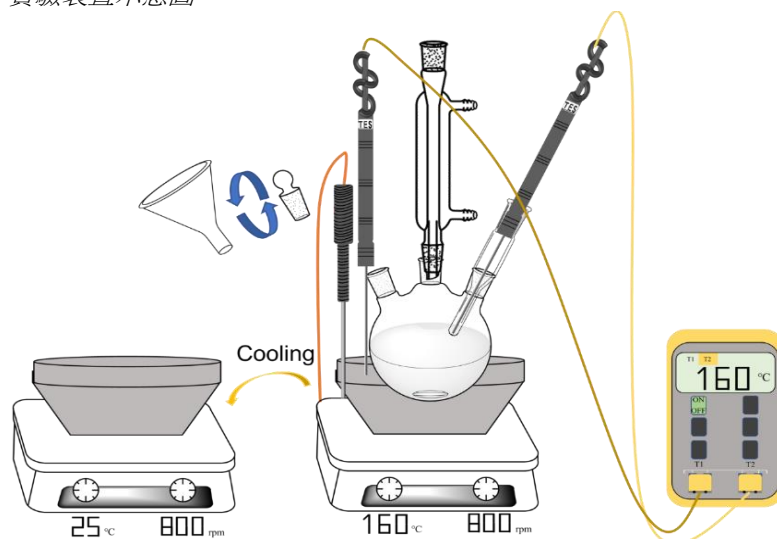
乙醇醛是一種強還原劑，能通過氧化成乙二醛來還原大多數貴金屬離子 (GO, OCHCHO) 根據公式 (2)：



需要注意的是，上述兩種氧化反應都涉及溶劑的酸化，在硝酸根陰離子的存在，會導致硝酸的形成。因此，銀奈米顆粒和奈米線的成核和生長必須伴隨著乙二醇溶劑中硝酸濃度的增加，根據公式 (3)：



圖6
實驗裝置示意圖



然而，在高溫反應下，新形成的硝酸很容易分解成氧化氣體，並將銀奈米線蝕刻回不規則形狀的銀奈米顆粒，據報導公式(4)：

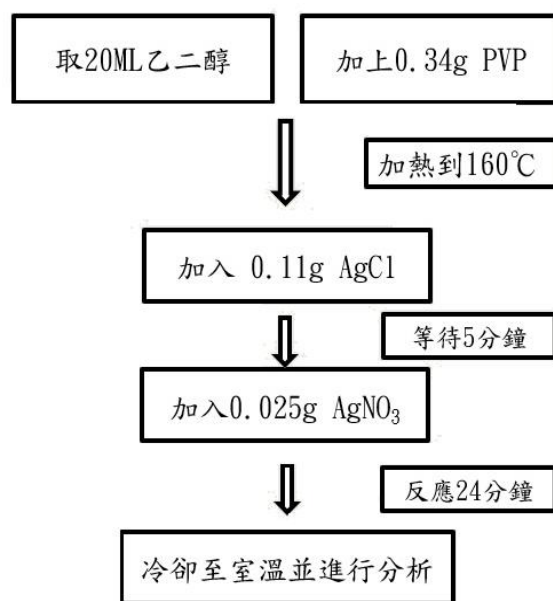


在密封的反應容器中，公式(4)的平衡常數受反應器分壓的影響硝酸分解時放出氣體。根據 Le Chatelier 原理(勒沙特列原理)，它們分壓的增加將使平衡向反應物移動，從而防止新形成的奈米線的降解。

二、銀奈米線合成

以微量吸管吸取 20 ml 的乙二醇放置到三頸瓶中，並秤取指定藥量的 PVP (0.085 g、0.17 g、0.34 g、0.68 g、1.36 g) 加入到含有乙二醇的三頸瓶中，將三頸瓶架設置油浴槽中，並將溫度提升至所需溫度 (140 °C、150 °C、160 °C、170 °C、180 °C)，提升至所需溫度後，恆溫 3 min，之後秤取 AgCl 至指定藥量 (0 g、0.0125 g、0.025 g、0.05 g、0.1 g) 加入到三頸瓶中，等待 5 min，再秤取指定藥量的 AgNO₃ (0.0275 g、0.055 g、0.11 g、0.22 g、0.44 g) 直接加入至三頸瓶中，維持溫度並反應到所需的時間 (24 min、36 min、48 min、60 min)，維持磁石攪拌。反應完成後冷卻至室溫。將產物以微量吸管吸取 5 ml 並至於離心管中，加入 15 ml 的無水酒精稀釋後以 3000 rpm 離心 15 min 去除上清液，加入超純水至 20 ml 以 3000 rpm 離心 15 min，重複步驟三次。並將產物分散在超純水中保存。

圖7
實驗步驟示意圖



參、結果與討論

一、改變晶種重量

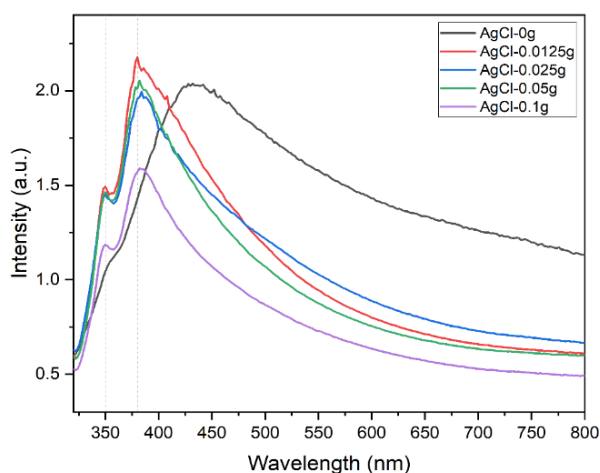
在本節我們首先討論加入晶種含量對生成銀奈米線之影響。實驗參數固定 AgNO₃:0.11 g 及 PVP:0.34 g、反應溫度 160 °C、反應時間 24 min。實驗分為 5 組不同重量比例的 AgCl 來探討其對於銀奈米線型態的影響。實驗參數設計與銀奈米線平均長度量測如表 1 所示。

圖 8 為 A-1、A-2、A-3、A-4 及 A-5 五組樣品的 UV-Vis 分析圖譜，首先我們從 A-1 (AgCl : 0 g) 的圖譜可以看到只有在 420 nm 附近有產生較明顯的吸收峰，而根據文獻此波長位置代表僅形成了 Ag 奈米粒子並產生對稱等離子體共振峰，由於沒有加入 AgCl 當作成核的晶種，故推測不會有銀線的結構產生。因為 AgCl 是促進雙晶銀奈米粒子定向轉變為一維奈米線，銀會沿著 (111) 晶面纏繞形成銀奈米線，尤其是當它們的一維奈米結構具有相對較高的縱橫比時，這些奈米結構傾向於隨著雙晶沿著 (111) 晶面纏繞而生長，故若無添加 AgCl，會使銀奈米線合成無法順利進行。

表1
不同AgCl含量之實驗參數表及銀奈米線平均長度量測

樣品名稱	銀奈米線合成單體(g)			銀奈米線平均長度 (By SEM image)
	AgCl	AgNO ₃	PVP	L (μm)
A-1	0.0	0.11	0.34	None
A-2	0.0125	0.11	0.34	9.24 ± 1.43
A-3	0.025	0.11	0.34	18.54 ± 3.33
A-4	0.05	0.11	0.34	18.72 ± 4.65
A-5	0.1	0.11	0.34	13.77 ± 1.40

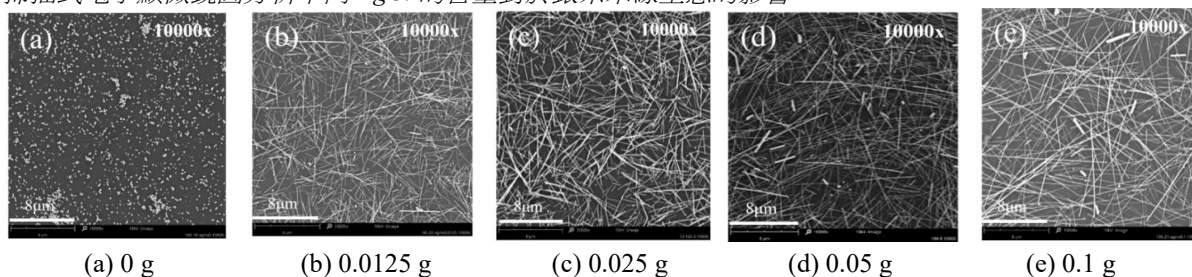
圖8
不同AgCl含量之UV-Vis光譜分析圖



組別 A-2~A-5 樣品皆出現 380 nm 和 350 nm 的兩個吸收峰，推測這是因為 A-2~A-5 樣品合成時已添加 AgCl 作為晶種，故可順利生長銀奈米線，且據研究表示位於 380 nm 處主峰可以被認為與銀奈米線的直徑相關之訊號，而位於 350 nm 附近的弱肩峰則類似於塊狀銀的訊號。由表 1 可知隨著 AgCl 的添加重量增加，銀奈米線的平均長度先增加後降低，其中 A-3 樣品除了具有長的銀奈米線約 15.54 μm 之外，其標準差也較低約 ± 3.33 μm，優於 A-4 樣品，另外在 380 nm 吸收峰的半高寬 (FWHM) 相較於其他參數是比較窄的表示其副產物較少 (銀奈米顆粒、銀奈米棒)，主產物以銀奈米線為主。

接著以 SEM 圖譜分析五種不同 AgCl 添加量 (a) 0 g、(b) 0.0125 g、(c) 0.025 g、(d) 0.05 g、(e) 0.1 g 對於銀奈米線生長行為的影響。由圖 9 可以看到 (a) 0 g 的 AgCl，沒有任何銀奈米線生成，是因為沒有添加 AgCl 做為晶種將無法生成銀奈米線，這個結果也證實了 UV-Vis 圖譜的推論。此外，隨著 AgCl 添加量增加，銀奈米線也隨之越長 (從 9.24 μm 到約 18.72 μm)，然而也觀察到越來越多的塊狀銀出現；由 SEM 分析結果可知，當 AgCl 添加量為 0.025 g 時可觀察到產物以銀奈米線為主，此現象也呼應 UV-Vis 分析之數據結果。

圖 9
掃描式電子顯微鏡圖分析不同 AgCl 的含量對於銀奈米線型態的影響



二、改變 AgNO_3 重量

AgNO_3 作為提供銀離子扮演著十分重要的角色，故探討加入 AgNO_3 含量對生成銀奈米線之影響。實驗參數固定 AgCl : 0.025 g 及 PVP : 0.34 g、反應溫度 160 °C、反應時間 24 min。實驗設計 5 組不同比例的 AgNO_3 來探討其影響，試驗參數與銀奈米線平均長度量測如表 2 所示：

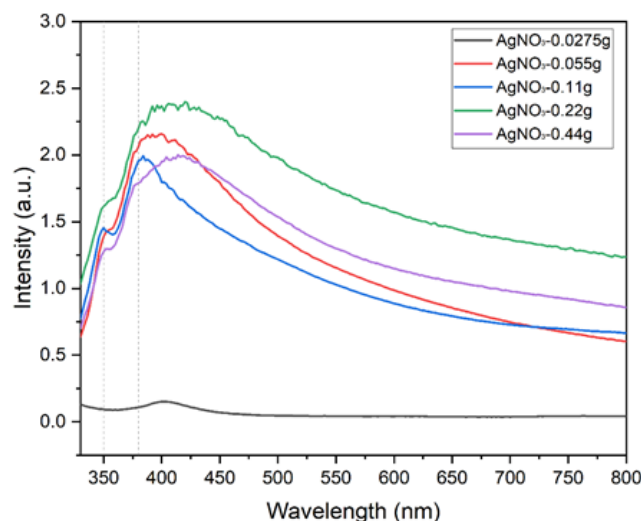
表2
不同 AgNO_3 含量之實驗參數表及銀奈米線平均長度量測

樣品名稱	銀奈米線合成單體(g)			銀奈米線平均長度 (By SEM image)
	AgCl	AgNO ₃	PVP	L (μm)
B-1	0.025	0.0275	0.34	None
B-2	0.025	0.0550	0.34	4.59 ± 0.25
B-3	0.025	0.1100	0.34	18.54 ± 3.33
B-4	0.025	0.2200	0.34	5.07 ± 0.88
B-5	0.025	0.4400	0.34	5.45 ± 1.34

首先使用紫外光-可見光光譜分析圖分析組別 B-1 (AgNO_3 : 0.0275 g) 的部分，從圖 10 分析圖譜可以看到 B-1 在 350 nm 和 380 nm 並沒有吸收峰的產生，僅在 400 nm 的部分有少許的吸收峰，因此在這一個參數中，可以判斷沒有銀奈米線生成。接著看到組別 B-2 (AgNO_3 : 0.055 g) 和 (AgNO_3 : 0.11 g) 的部分，從圖譜可以看到 B-2 在 380 nm 有些許的吸收峰，但更多的吸收峰是落在 400 nm 和 420 nm，因此在這個參數中，可以推論有銀奈米線、銀顆粒和低長徑比的銀奈米線共存的結構；再來我們看到組別 B-3 (AgNO_3 : 0.11 g) 的部分，從圖譜可以看到 B-3 在 350 nm 和 380 nm 都有明顯的吸收峰產生，因此在這個參數中，推論可能有主要以銀奈米線組成；組別 B-4 (AgNO_3 : 0.22 g) 和 B-5 (AgNO_3 : 0.44 g) 的部分，從圖譜可以看到在 350 nm 有些許的吸收峰，但大多的吸收峰也是落在 400 nm 和 420 nm 上，因此在這個參數中可以推論有少許銀奈米線的產生，但大部分都是銀顆粒和銀奈米粒子的結構。

圖 10

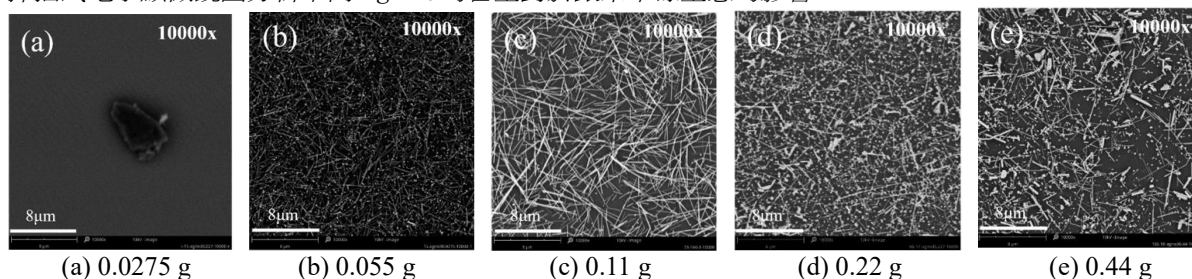
不同 AgNO_3 含量之紫外光-可見光光譜分析圖



為了證實我們在 UV-Vis 的推論，B-1~B-5 五組樣品使用 SEM 圖譜分析不同 AgNO_3 的含量對於銀奈米線型態的影響，由圖 11 可知，B-1 完全沒有銀奈米線的生成（圖 11 a），這是因為 AgNO_3 無法提供足夠的銀離子而導致；而隨著 AgNO_3 的含量從 0.055 g 逐漸增加至 0.11 g 後（圖 11 b, c），獲得了主產物銀奈米線；然而當 AgNO_3 的含量增加到 0.22 g 及 0.44 g 時（圖 11 d, e），可以發現銀顆粒越來越多，這是因為當 AgNO_3 加入過多，過剩的銀離子無法被 PVP 有效的包覆，導致顆粒大量生成。由 SEM 表面型貌分析可知銀奈米線型態與 UV-Vis 圖譜的分析結果對應。

圖 11

掃描式電子顯微鏡圖分析不同 AgNO_3 的含量對於銀奈米線型態的影響



三、改變 PVP 重量

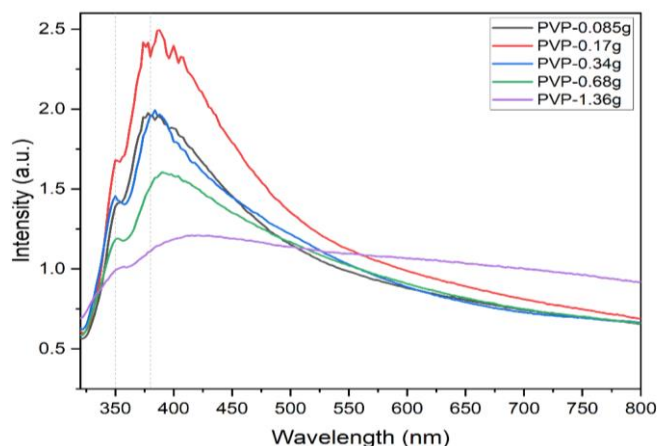
在本節加入 PVP 含量對生成銀奈米線之影響研究。實驗參數固定 $\text{AgCl} : 0.025 \text{ g}$ 及 $\text{AgNO}_3 : 0.11 \text{ g}$ 、反應溫度 160°C 、反應時間 24 min 如表 3 所示，表中也包含銀奈米線平均長度量測。實驗設計了 5 組不同比例的 PVP 來探討其影響。

表 3
不同 PVP 含量之實驗參數表及銀奈米線平均長度量測

樣品名稱	銀奈米線合成單體(g)			銀奈米線平均長度 (By SEM image)
	AgCl	AgNO ₃	PVP	L (µm)
C-1	0.025	0.11	0.085	4.45 ± 1.20
C-2	0.025	0.11	0.170	7.73 ± 1.16
C-3	0.025	0.11	0.340	18.54 ± 3.33
C-4	0.025	0.11	0.680	22.22 ± 1.58
C-5	0.025	0.11	1.360	10.82 ± 1.07

在使用紫外光-可見光光譜分析圖分析組別 C-1 樣品 (PVP : 0.085 g)，從圖 12 分析圖譜可以看到在 350 nm 和 380 nm 皆有些許的吸收峰，但在 400 nm 的部分也有吸收峰的產生，而 C-2 樣品 (PVP : 0.17 g) 也有相似的趨勢，故我們推論可能有銀奈米線、銀顆粒和低長徑比的銀奈米線共存的結構。組別 C-3 樣品 (PVP : 0.34 g) 的圖譜可以看到在 350 nm 和 380 nm 都有明顯的吸收峰產生，推論是以高長徑比的銀奈米線所組成。隨著 PVP 用量的增加，組別 C-4 (PVP : 0.68 g) 的部分可以看到在 350 nm 有非常明顯寬大的吸收峰，在 400 nm 也有吸收峰的產生，推論為大量的銀奈米線與微量的銀顆粒和低長徑的銀奈米線所構成；C-5 (PVP : 1.36 g) 的圖譜在 350 nm 有些許的吸收峰，但更多的吸收峰是落在 420 nm，應由微量的銀奈米線和大小不一的銀奈米粒子 (副產物) 所構成。

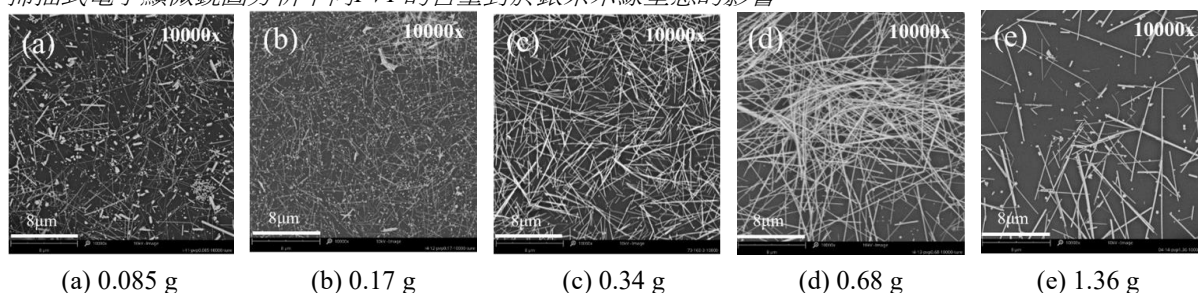
圖 12
不同 PVP 含量之紫外光-可見光光譜分析圖



PVP 作為添加劑可以使銀離子選擇性吸附 (1 0 0) 晶面進而合成均勻的銀奈米線。本實驗以 SEM 圖譜分析確認改變五種不同 PVP 的含量對於銀奈米線型態的影響，含量分別為 (a) 0.085 g、(b) 0.17 g、(c) 0.34 g、(d) 0.68 g、(e) 1.36 g。由圖 13 可觀察到較低的 PVP 含量 (a) 0.085 g 及 (b) 0.17 g 可形成銀奈米球，這是由於 PVP 不存在或含量過少，導致 AgNO_3 釋出的銀離子無法被完整包覆，才會產生許多顆粒，此結果與文獻相符；當 PVP 含量為 0.34 g 時，有較好的銀奈米線型態 (圖 13 c)，然後隨著 PVP 含量的增加，可發現在 0.68 g 有很密集的銀奈米線結構 (圖 13 d)，雖其平均長度可達 $22.22 \pm 1.58 \mu\text{m}$ ，但經由 SEM 已可看到微量的銀奈米粒子開始出現；而若再增加至 1.36 g 時，由於 PVP 的添加量過多，導致溶液黏度過高，影響銀奈米線的生成 (圖 13 e)。此 SEM 分析結果可和 UV-Vis 圖譜對照的分析相符合。

圖 13

掃描式電子顯微鏡圖分析不同PVP的含量對於銀奈米線型態的影響



四、改變反應溫度

多元醇合成中的主要還原劑實際上是乙醇醛 (GA, HOCH_2CHO)，它是乙二醇在存在高溫下 (150°C 以上) 的環境下氧化的產物。故適當的反應溫度對生成銀奈米線有明顯的影響。如表 4 所示，本實驗設計固定 $\text{AgCl} : 0.025 \text{ g}$ 、 $\text{AgNO}_3 : 0.11 \text{ g}$ 、 $\text{PVP} : 0.34 \text{ g}$ 及反應時間 24 min，規劃五組不同反應溫度的試驗來探討其影響，同時也量測了銀奈米線平均長度。

表 4

不同反應溫度之實驗參數及銀奈米線平均長度量測表

樣品名稱	銀奈米線合成實驗參數		銀奈米線平均長度 (By SEM image)
	溫度 $^\circ\text{C}$	時間 min	L (μm)
D-1	140	24	None
D-2	150	24	8.39 ± 2.10
D-3	160	24	12.49 ± 0.98
D-4	170	24	18.54 ± 3.33
D-5	180	24	11.02 ± 2.87

如圖 14 紫外光-可見光光譜分析圖所示，組別 D-1 樣品 (反應溫度: 140°C) 從圖譜可以看到在 350 nm 和 380 nm 並沒有任何的吸收峰產生，僅在 400 nm 的部分有少許的吸收峰，這是由於乙二醇在反應溫度 150°C 以下無法有效形成乙醇醛進行還原銀離子所導致，因此推論並沒有任何銀奈米線結構的生成。接著從 D-2~D-5 的圖譜可以看到在 350 nm 和 380 nm 皆有吸收峰的產生，但在 400 nm 也有些微的吸收峰，故推論有銀奈米線、銀顆粒和低長徑比的銀奈米線共存的結構；其中組別 D-3 樣品 (反應溫度: 160°C) 在 380 nm 吸收峰的半高寬相較於其他樣品較窄，應具有較佳之銀奈米線結構。

圖14

不同反應溫度之紫外光-可見光光譜分析圖

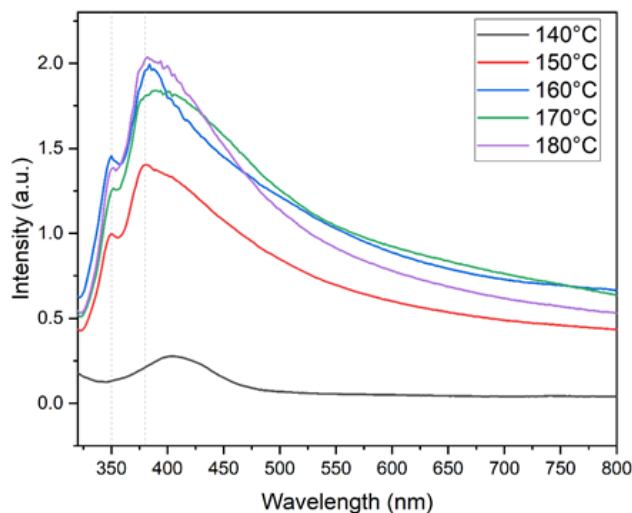
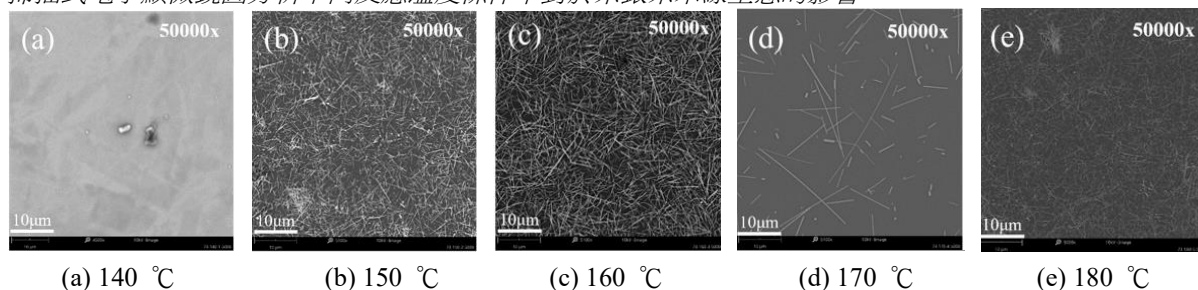


圖 15 為不同反應溫度對於銀奈米線型態的 SEM 圖譜分析結果，在反應溫度為 (a) 140 °C 時可發現並無銀奈米線的產生，與 UV-Vis 的分析結果一致；隨著反應溫度上升到 (b) 150 °C，可以明顯看到銀奈米線開始產生，但形貌不均勻且粗細長短也不相同。當溫度上升到 (c) 160 °C 時得到了相當多的銀奈米線主產品且非常密集，這也是我們這次實驗中得到的最佳條件。然而，當溫度繼續提升 (d) 170 °C 及 (e) 180 °C 時，發現銀奈米線並沒有得到更好的結果，反而出現了更多的銀奈米顆粒，這可能是因為溫度越高能量越大，導致破壞了銀奈米線的結構，導致銀奈米線無法穩定的成長。

圖15

掃描式電子顯微鏡圖分析不同反應溫度條件下對於奈銀奈米線型態的影響



五、改變反應時間

表 5 為改變反應時間對生成銀奈米線之實驗參數表及銀奈米線平均長度量測。本實驗固定 AgCl : 0.025 g、AgNO₃ : 0.11 g、PVP : 0.34 g 及反應溫度 160 °C，實驗共設計四組不同反應時間來探討其影響。

表5

不同反應時間之實驗參數及銀奈米線平均長度量測表

樣品名稱	銀奈米線合成實驗參數		銀奈米線平均長度 (By SEM image)
	溫度 °C	時間 min	L (µm)
E-1	160	24	18.54 ± 3.33
E-2	160	36	8.54 ± 1.36
E-3	160	48	6.70 ± 0.93
E-4	160	60	3.58 ± 1.40

圖 16 為使用紫外光-可見光光譜分析四組不同反應時間對生成銀奈米線之結果，從圖譜可以看到 E-1 (反應時間: 24 min) 在 350 nm 和 380 nm 都有明顯的吸收峰產生，且波峰較其他樣品窄而集中，推測主產品以銀奈米線結構所組成；而 E-2 (反應時間: 36 min)、E-3 (反應時間: 48 min) 和 E-4 (反應時間: 60 min) 雖然在 350 nm 有吸收峰的訊號，但在 400 nm 和 420 nm 也有吸收峰的產生，因此推論可能形成銀奈米線、銀奈米顆粒和低長徑的銀奈米線的結構。

圖16
不同反應時間之紫外光-可見光光譜分析圖

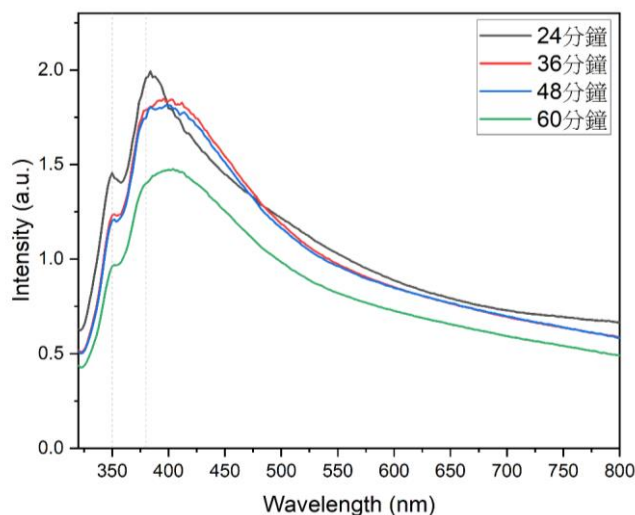
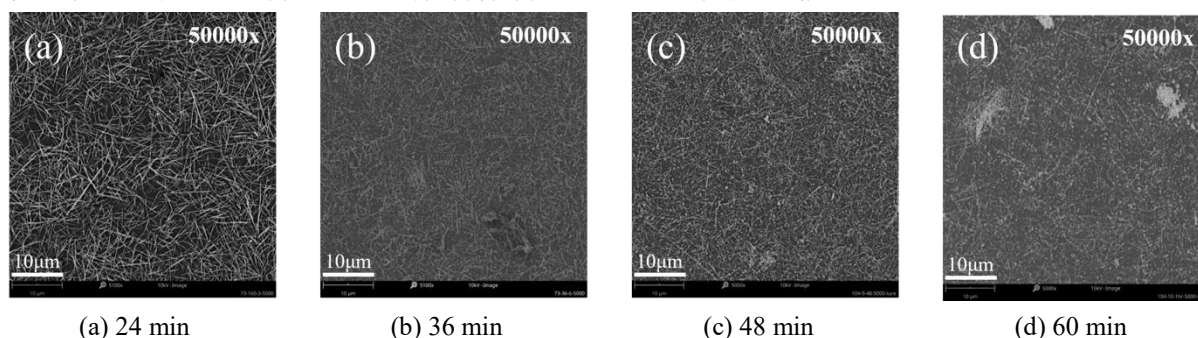


圖 17 為改變反應時間對生成銀奈米線之 SEM 圖譜分析，用以觀察銀奈米線生長情況。由圖可知在反應時間 24 min 時，觀察到非常密集的銀奈米線且平均長度約為 18.54 μm ，此條件也是這次實驗中的最佳條件。接著可以從反應時間 36 min、48 min 和 60 min 的樣品看到銀奈米線結構逐漸減少，其平均長度也由 8.54 μm 降至 3.58 μm ，推論長時間的反應下銀奈米線會被硝酸蝕刻結構產生軟化和彎曲，破壞了原本的銀奈米線結構，產生降解形成不規則形狀和其他尺寸的銀奈米顆粒，由 SEM 之型態分析可以驗證 UV-Vis 圖譜之結果。

圖17
掃描式電子顯微鏡圖分析不同反應時間條件下成長的一維銀奈米線結構



肆、結論

本研究利用多元醇化學合成法來進行銀奈米線之合成，以 AgCl 為核晶種， AgNO_3 當成長前驅物，PVP 作為限制方向成長的軟模板，利用改變各種實驗參數，探討實驗參數對一維銀奈米線成長之影響。由各種不同的重量比例 (AgCl 、 AgNO_3 、PVP)、反應溫度、反應時間為實驗變數，並由 UV-Vis、SEM 等分析觀察不同條件下的變化，從中找到最適合的條件 (AgCl : 0.05 g、 AgNO_3 : 0.11 g、PVP: 0.68 g、反應溫度: 160 $^\circ\text{C}$ 、反應時間: 24 min)，可有效在多元醇法系統中成長一維銀奈米線，並觀察到銀奈米

線的平均長度約 $18.54 \pm 3.33 \mu\text{m}$ 。此外，根據實驗結果可以得知，使用 UV-Vis 光譜分析與 SEM 形貌分析進行相互驗證，可以有效分辨出銀奈米線的吸收峰訊號會落在 350 nm 和 380 nm 附近，銀奈米粒子會落在 400-420 nm 左右位置，若這些位置都有吸收峰訊號，則是銀的顆粒與長徑比較小的銀奈米線共存。

參考文獻

- [1] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H.R., Song, Y.I., Kim, Y.-J., Kim, K.S., Özyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B.H., & Iijima, S. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.*, 5(8), 574–578.
- [2] Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y., & Hong, B.H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230), 706–710.
- [3] Gruner, G. (2006). Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. *J. Mater. Chem.*, 16(35), 3533–3539.
- [4] Devaraju, S., Lee, T., Mohanty, A.K., Hong, Y.K., Yoon, K.H., Lee, Y.S., Han, J.H., & Paik, H.-J. (2017). Fabrication of durable and flexible single-walled carbon nanotube transparent conductive films. *RSC Adv.*, 7(31), 19267–19272.
- [5] Wu, H., Hu, L., Rowell, M.W., Kong, D., Cha, J.J., McDonough, J.R., Zhu, J., Yang, Y., McGehee, M.D., & Cui, Y. (2010). Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode. *Nano Lett.*, 10(10), 4242–4248.
- [6] Liu, B.T., & Huang, S.X. (2014). Transparent conductive silver nanowire electrodes with high resistance to oxidation and thermal shock. *RSC Adv.*, 4(103), 59226–59232.
- [7] Aronggaowa, B., Kawasaki, M., & Shimomura, T. (2013). Thin, transparent conductive films fabricated from conducting polymer nanofibers. *Polym. J.*, 45(8), 819–823.
- [8] Allan, B. (1999). Closer to nature: new biomaterials and tissue engineering in ophthalmology. *Br. J. Ophthalmol.*, 83(11), 1235–1240.
- [9] Huang, M.H., Choudrey, A., & Yang, P. (2000). Ag nanowire formation within mesoporous silica. *Chem. Commun.*, (12), 1063–1064.
- [10] Govindaraj, A., Satishkumar, B.C., Nath, M., & Rao, C.N.R. (2000). Metal nanowires and intercalated metal layers in single-walled carbon nanotube bundles. *Chem. Mater.*, 12(1), 202–205.
- [11] Zhang, D., Qi, L., Ma, J., & Cheng, H. (2001). Formation of silver nanowires in aqueous solutions of a double-hydrophilic block copolymer. *Chem. Mater.*, 13(9), 2753–2755.
- [12] Jana, N.R., Gearheart, L., & Murphy, C.J. (2001). Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 105(19), 4065–4067.
- [13] Sun, Y., & Xia, Y. (2002). Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. *Adv. Mater.*, 14(11), 833–837.
- [14] Sun, Y., Gates, B., Mayers, B., & Xia, Y. (2002). Crystalline silver nanowires by soft solution processing. *Nano Lett.*, 2(2), 165–168.
- [15] Sun, Y., Yin, Y., Mayers, B.T., Herricks, T., & Xia, Y. (2002). Uniform silver nanowires synthesis by

- reducing AgNO_3 with ethylene glycol in the presence of seeds and poly (vinyl pyrrolidone). *Chem. Mater.*, *14*(11), 4736–4745.
- [16] Wiley, B.J., Im, S.H., Li, Z.Y., McLellan, J., Siekkinen, A., & Xia, Y. (2006). Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. *J. Phys. Chem. B*, *110*(32), 15666–15675.
- [17] Jiu, J., Murai, K., Kim, D., Kim, K., & Suganuma, K. (2009). Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process. *Mater. Chem. Phys.*, *114*(1), 333–338.
- [18] Andrés, L.J., Menéndez, M.F., Gómez, D., Martínez, A.L., Bristow, N., Kettle, J.P., Menéndez, A., & Ruiz, B. (2015). Rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for tailor-made transparent conductive electrodes: proof of concept in organic solar cells. *Nanotechnology*, *26*(26), 265201.
- [19] Li, B., Ye, S., Stewart, I.E., Alvarez, S., & Wiley, B.J. (2015). Synthesis and purification of silver nanowires to make conducting films with a transmittance of 99%. *Nano Lett.*, *15*(10), 6722–6726.
- [20] Amendola, V., Bakr, O. M., & Stellacci, F. (2010). A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure, and assembly. *Plasmonics*, *5*(1), 85–97.
- [21] Zhou, W., Hu, A., Bai, S., Ma, Y., & Bridges, D. (2015). Anisotropic optical properties of large-scale aligned silver nanowire films via controlled coffee ring effects. *RSC Adv.*, *5*(49), 39103–39109.
- [22] Wu, J.T., Hsu, S.L.C., Tsai, M.H., Liu, Y.F., & Hwang, W.S. (2012). Direct ink-jet printing of silver nitrate–silver nanowire hybrid inks to fabricate silver conductive lines. *J. Mater. Chem.*, *22*(31), 15599–15605.
- [23] Azani, M.R., & Hassanpour, A. (2019). Synthesis of silver nanowires with controllable diameter and simple tool to evaluate their diameter, concentration and yield. *ChemistrySelect*, *4*(9), 2716–2720.