

不同维度的银微纳米材料研究进展

孟宪伟^{1,2}, 刘世铎¹, 张泽磊¹, 李海荣¹, 胡昌义²

(1. 四川工程职业技术学院 四川省航空材料检测与模锻工艺技术工程实验室, 四川 德阳 618000;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 微纳米材料的性能受到其形貌的影响, 以维度为分类原则, 综述了不同类型银微纳米的制备和应用进展。零维的银纳米材料包括银原子和粒径小于 15 nm 的银纳米粉, 主要提高催化性能、抗菌及光性能; 一维的银纳米线由化学还原法制备, 主要用于透明纳米银线薄膜制备的柔性电子器件; 二维的银微纳米片可用球磨法、光诱导法、模板法等方法制备, 其在导电浆料及电子元器件等方面有广泛的应用; 三维的银微纳米材料包括球形和异形银粉, 球形银粉主要用于导电浆料填充物, 异形银粉主要应用催化、光学等方面。改善制备方法, 实现微纳米材料的形貌控制, 提升产物稳定性, 是银纳米材料研究的发展方向。

关键词: 银粉; 形貌; 单原子; 银微纳米粉; 银纳米线; 微纳米片; 超细银粉

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)01-0077-08

Research Progress of Silver Micro-nano Materials in Different Dimensions

MENG Xian-wei^{1,2}, LIU Shi-duo¹, ZHANG Ze-lei¹, LI Hai-rong¹, HU Chang-yi²

(1. Sichuan Laboratory of Aerial Material Testing and Die Forging Technology, Sichuan Engineering Technical College, Deyang 618000, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The performance of micro-nano materials is affected by their morphology. Using dimensions as the classification principle, the preparation and application progress of different types of silver micro/nano are reviewed. Zero-dimensional silver nanomaterials include silver atoms and silver nano-powder with a particle size of less than 15 nm, which mainly improve catalytic performance, antibacterial and optical properties. One-dimensional silver nanowires are prepared by chemical reduction methods and are mainly used for flexible electronic devices made of transparent nanosilver wire films. Two-dimensional silver micro-nano flakes can be prepared by ball milling, photo-induction, and template methods, and they have a wide range of applications in conductive pastes and electronic components. Three-dimensional silver micro-nano materials include spherical and irregular silver powder. The spherical silver powder is mainly used for conductive paste filling, while the irregular silver powder is mainly used in catalysis and photo-latent applications. Improving the preparation method, realizing the morphology control of micro-nano materials, and enhancing the stability of products are the development directions of silver nano-materials research.

Key words: silver powder; morphology; single atom; silver micro-nano powder; silver nanowire; micro-nano sheet; ultrafine silver powder

收稿日期: 2019-05-10

基金项目: 四川工程职业技术学院校级基金项目(YJ2019KJ-26)

第一作者: 孟宪伟, 男, 硕士, 助教, 研究方向: 贵金属微纳米材料制备。E-mail: mxwd163yx@163.com

微纳米材料因其量子限域效应、高比表面积、小尺寸效应表现特殊的物理和化学性质,使其在光学、电学和催化等研究领域得到广泛关注^[1-5]。银微纳米材料有优异导电性、导热性、反射特性、感光成像特性、抗菌消炎特性,同时银具有较好的化学稳定性,使其广泛应用于现代工业中^[6-9]。微纳米金属材料特殊物理化学性质可以通过控制尺寸大小、形貌、成分、结晶度、结构(如实心或空心)进行调整。由于控制形貌比其他方法更易做到改变纳米金属材料特性^[10-11],所以微纳米材料性能研究的重心在控制其形貌上。

为了更高效开发银微纳米材料的自身性能,银微纳米材料的形貌及尺寸的可控制备技术一直以来都是国内外学者的研究重点和热点之一。根据银微纳米材料的空间维度,可以分为零维(单原子等)、一维(纳米线等)、二维(微纳米片)、三维(球状等),不同维度的银微纳米材料具有不同的应用领域,制备方法也随形貌控制的要求而不同。本文对不同维度的银微纳米材料的制备和应用等进行评述。

1 零维——单原子和粒径小于 15 nm 的银纳米粉

零维银纳米材料主要包含两种:单原子银和粒径小于 15 nm 的纳米银粉。将金属颗粒尺寸减小 10 nm 以下甚至减小为活性中心的原子状态(单原子催化剂)可以大大提高催化性能、抗菌及光性能^[12-14]。

通过湿化学法将含有金属单原子的前驱体锚定在载体表面基团并在后续处理中避免原子的团聚是制备单原子银催化剂常用方法。复旦大学黄志伟^[15]采用“反 Ostwald 合成法”制备银单原子催化剂,即在加热条件下银纳米颗粒自发单分散到硫酸锰和高锰酸钾合成的 Hollandite 型二氧化锰(001)端口,得到单原子银催化剂。单原子银催化剂因具有更低电子密度 d 轨道的单原子银活性位,使其在低温时也具有较高氧化甲醛能力。探究了单原子银催化剂对甲醛氧化反应的氧活化机理-金属辅助的 Mars-van Krevelen 氧化活性机理,单原子银直接相连(低温, 65℃ 以下)或较远(高温, 65℃ 以上)的 Hollandite 型二氧化锰晶格氧参与氧化反应,然后气态氧在原子银解离后填补氧空穴完成氧化反应循环。Ding 等^[16]在“反 Ostwald 合成法”的基础上改变时间和温度,制备出单原子银催化剂。实验表明,在低温条件下银原子促进 H₂ 在 Hollandite 型二氧化锰的吸附和解离,及单原子银-二氧化锰催化剂对草

酸乙二酯、乙醇的强吸附性,从而使草酸乙二酯最终生成乙醇酸乙酯(低温)或乙醛二乙醇缩醛(高温)。Wang 等^[17]通过热聚合法制备出单原子分散银、碳原子点、超薄 g-C₃N₄ 新型三元共载催化剂,具有较强的光催化活性。

司民真等^[18]用单宁还原出平均粒径 11 nm 表面带负电的胶态纳米银,其对中性的邻菲罗邻和阳离子型分子的碱性品红和亚甲兰分子具有较强表面增强拉曼谱(SERS)且过 7 个月后对碱性品红吸附试验仍具有较强吸附性。李清玉等^[19]进一步研究了胶态纳米银的稳定性,研究发现银保存两年还具有 SERS 活性。而且吸收峰只红移 12 nm,这对 SERS 的定量化研究具有积极的意义。

Xu 等^[20]采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为还原剂和稳定剂,银氨溶液为银源,在紫外的照射下形成粒径在 4~6 nm 的均匀分布球形银粉,银粒子的吸光度随着光照时间及 PVP 浓度增加而增加。

虽然金属银的活性随着尺寸减小增大,但表面自由能随着尺寸减小显著增大,使其在催化剂制备和反应过程中因奥斯特瓦尔德熟化效应容易发生团聚结块,因此银单原子的合成制备目前仍属于科研难题,相关研究仍需进一步加深。

2 一维——银纳米线

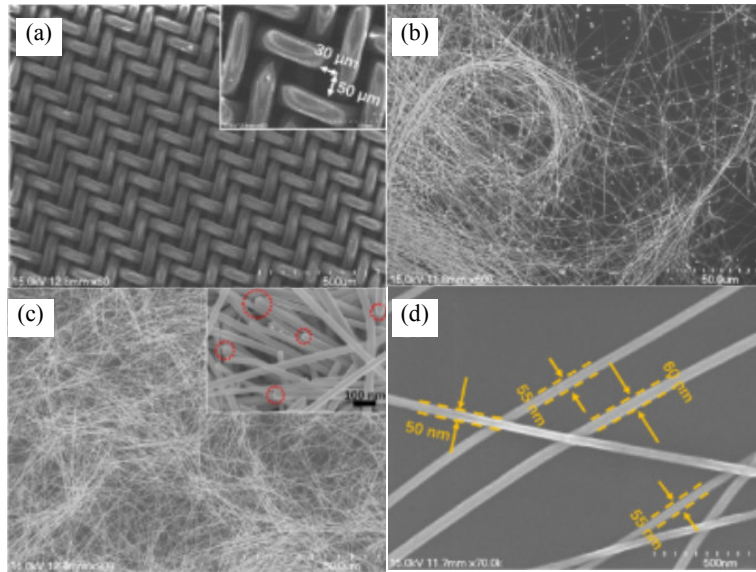
一维银纳米包括纳米管、银纳米线和银纳米棒等。银纳米管和银纳米棒长度为纳米尺度,在光学性能方面有潜在应用,研究较少;银纳米线通常长度为微米尺度,直径为纳米尺度,其在 SERS^[21-24]、电子器件^[5, 25-26]等领域有广泛应用而备受研究人员关注。本章重点介绍纳米银线的制备和应用。

银纳米线制备的透明导电薄膜具有优异的光电性能,可以作为氧化铟锡(ITO)代替材料,在柔性电子器件中具有广阔应用前景。银纳米线长径比大小是其组成透明电极具有高柔韧性、低雾度、高导电性的关键因素^[27-29]。目前在延长银纳米线长度、减小线直径方面已经取得较大进步。

Li 等^[30]用溶剂热法将硝酸银、氯化钠、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、甘油在水热反应釜中 150℃ 恒温 5 h,得到长度大于 100 μm,直径 45~85 nm 的高长径比银纳米线。本文作者团队^[31]采用先行制备晶种,然后晶种在 PVP 的保护下定向生长,在优化的条件下,5 min 内即可诱导合成长度为 70~100 μm,直径 90~200 nm 均一的超长银纳米线。

Zhang 等^[32]以乙二醇为还原剂, PVP 为保护剂, 氯化铁为刻蚀剂, 在较低温度(130℃)反应得到长度 220 μm, 直径 50 nm 的高长径比的银纳米线, 并将含有少量银纳米颗粒和较短银纳米线经过孔隙 50 μm×30 μm 过滤, 最终得到超长银纳米线, 用其制备的柔性导电薄膜电极透光率高, 电阻率小, 柔韧性高。在制备反应中, Fe³⁺和 Cl⁻必不可少, 因为卤

族元素离子可以吸附在银(100)晶面, 诱导银各向异性生长, 促使还原出的银沿着(111)面结晶生长。此外, 研究发现随着 FeCl₃ 浓度增加, 银线直径降低直至成为微纳米银颗粒, 很可能是在较高 Cl⁻浓度下溶液中的氧刻蚀作用所致。制备过程的扫描电镜图像如图 1 所示。



(a). 孔隙尺寸 50 μm×30 μm 的过滤布(Filter cloth used for the filtration of AgNWs, pore size of 50 μm×30 μm); (b). 过滤前的银线(Ultralong AgNWs without filtration); (c). 过滤后的银线(Ultralong AgNWs with filtration); (d). 平均直径 55 nm(Ultralong AgNWs with diameter of 55 nm)

图 1 滤布及超长银线的扫描电镜图像 Fig.1 SEM images of filter cloth and extra long silver wire

赵启涛等^[33]以二甲基甲酰胺(DMF)还原剂通过软模板法获得直径 15~30 nm, 长度 20 μm 的高长径比银线。Caswell 等^[34]利用湿化学法通过柠檬酸钠(C₆H₅Na₃O₇)还原金属银盐, 在未使用保护剂的条件下制备出长度为 12 μm 的银纳米线; 虽然因为没有保护剂而制备银线几乎不含有有机化学试剂, 但制备的银纳米线长径比低, 导致透光率也低, 不能满足柔性导电薄膜的使用要求。

邹凯等^[35]将晶种加入到硝酸银和 PVP 的溶液中, 用紫外光照射 48 h, 合成了直径 50~120 nm, 长度 50 μm 的银纳米线。PVP 不仅可以通过吸附和和阻抑达到控制晶体生长方向, 而且可以作为一维线状模板, 促使还原出的银纳米颗粒在一维方向聚集。相较于液相还原法, 本法时间长, 产率低, 长径比小, 不适于工业生产应用。

从目前报道银纳米线制备方法^[10, 30, 32]中, 多元醇(乙二醇和甘油)还原法因其低污染性、易实现性、高效易操作等特点成为合成高长径比的最具有发展前景方法之一。多元醇制备银纳米线较为认同的机

理可以分为两个阶段: 1) 优先生长的 5 个(111)孪晶面组成五面体, 保护剂吸附至(100)晶面; 2) 还原出的银原子几乎沉积重结晶至(111)面形成纳米线。其生长原理如图 2 所示。

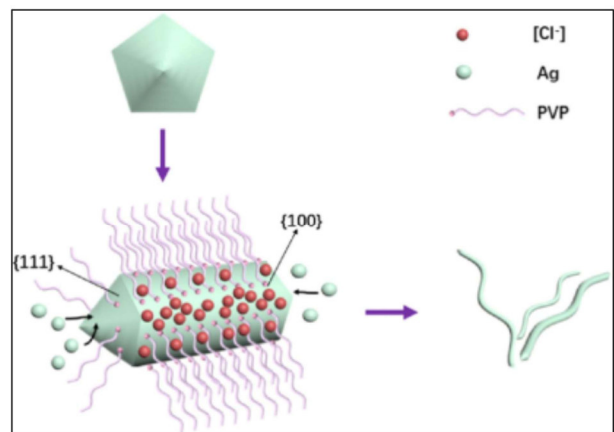


图 2 银纳米线的生长机理

Fig.2 Proposed growth mechanism for Ag NWs with pentagonal structures

3 二维——银微米片

二维纳米主要是银片,指厚度小于 100 nm 的片状粉末。片状银粉相对于其他形貌银粉(如球形)主要有以下优势,因此具有极大应用价值:1) 电阻较小,电性能佳。片状银粉颗粒间为线接触或面接触而球状银粉是点接触,所以导电通路由片状银粉作为导电填料具有较低的电阻^[36];2) 性能稳定。片状粉末比球形粉末比表面积大,表面能低,所以氧化趋势、氧化度也比球状银粉低;3) 用量少。采用片状和其它形状的银粉一方面可以减少用量,另一方面可以降低涂层厚度,适应电子元器件微小化趋势。因此片状银粉被广泛应用于各种电子元器件中,譬如碳膜电位器端头、薄膜开关、滤波器、太阳能电池电极等。片状银粉还因为具有显著的形状敏感和尺寸效应的表面等离子体波带,在生物标记、催化等方面也有较大的应用潜力^[37-39]。片状银粉的制备方法主要^[40]有光诱导法、模板法、机械球磨法和化学还原法等。

施昌快等^[41]将抗坏血酸、PVP、硝酸银、氨水等混合,置于光化学反应仪暗箱中,采用光诱导法,以高压汞灯(波长 352 nm)紫外光辐照 30 h 以上,最终得到亚微米级和微米级的粒径不一的光亮银粉。Yang 等^[42]以葡聚糖酶为模板(模板法),利用右旋糖苷分子主链和支链构成的复杂网状结构为最终获得了微米级(1~2 μm)片径,厚度 50 nm 的形状不均匀的片状银粉。因为所需时间长或产量偏低,目前 2 种方法主要处于实验室研究阶段。

球磨法通过改变球磨的具体工艺参数,制备出不同性能和粒度的片状银粉。谭富彬等^[43]通过机械球磨粒径为 0.5~1 μm 的超细银粉得到片状银粉,并进一步探究了片状银粉特性与制成的银浆电性能的关系。结果表明,比表面积适中、松装密度小、片状大小分布不均匀且厚度薄的片状银粉可以使银浆具有良好的导电能力。王崇国等^[44]用无水乙醇作为助磨剂,选取 2 种不同直径的氧化锆球为研磨介质,球磨 4 h 制得高振实密度片状银粉;研究了综合形貌、平均粒径、振实密度、比表面积等各项性能指标,得出片状银粉制备的最佳球料比 12.5:1。球磨过程中影响因素多,采用不同生产者、工艺,甚至同一工艺和生产者生产制备的不同批次的片状银粉会存在差异,不利于银导电浆料的印刷,造成印刷平整性差,印刷电路不均匀,易生成微细裂纹,增

大电路的接触电阻。此外,在机械球磨的过程中容易带入杂质影响银粉的纯度,产生硬化;带入含有可离解的无机离子,导致银的迁移,产品的电阻增大,甚至出现短路自通现象^[38]。但是机械球磨法产率高,成本相对较低,因此仍是生产超细片状银粉的主要方法之一。

与机械球磨法相比,化学还原法制备超细片状银粉具有诸多优越性:制备银粉不会因机械球磨带入杂质而受到进一步污染,所得银粉纯度高,且粒子结构均匀,可以较为精确地控制反应条件,从而实现超细银片粒径和形状可控。

Jin 等^[45]采用含二茂铁的甲苯、正戊醇有机溶液还原硝酸银,通过调整组成有机溶液两者比例,制备出可调片状银粉(片径 600 nm~7 μm,片厚 10~35 nm)。Zhai 等^[46]把硫酸亚铁溶液倒入含有柠檬酸的硝酸银溶液中,一步制备出粒径 2~10 μm 的形状不规则的片状银粉。梁焕珍等采用过氧化氢还原,氯铂酸为催化剂,PVP 作为保护剂反应 2 h,合成厚度 0.1~0.2 μm,片径为微米级的片状银粉。

片银填充导电浆随着电子产品微型化、集成化、智能化趋势的迅猛发展必将拥有更为广阔的应用前景,既是技术的挑战又是机遇。总之,片状银粉的制备技术与工艺研究对促进新一代电子浆料的整个工艺、技术、材料和设备等的发展具有极其重要的意义^[47]。

4 三维——球形和异形银粉

三维微纳米银粉主要有球形和异形银粉等,其粒径为 0.1~1 μm。银系电子浆料一直是电子浆料家族中重要的一员,作为电子浆料的主要填充物及制备片状银粉的前驱物^[48]——球形银粉的制备也备受关注。

黄慧等^[49]不仅对球形银粉制备工艺进行探讨,而且将制备银粉调成导电浆料研究其性能。通过正交实验得到在 pH=5,将硝酸银和抗坏血酸加入分散剂聚乙二醇 4000 水溶液中,制备出粒径(1.45~2.85 μm)的均一球体。将优化条件下制备的球形银粉调制成太阳能正极浆料印刷到硅片烧结后电阻小,满足太阳能电池正极为浆料要求。球形银粉在太阳能导电银浆占比例 70%~90%,所以球形银粉性能是银浆和银电极质量的关键。粒度过大导致印刷时不能通过丝网,粒度过小浆料润湿性差,烧结后因为银膜收缩率高导致孔洞多^[50],因此太阳能导

电浆料对银粒子尺寸均匀性要求高。向红印等^[51]也用化学还原法制得分散性好, 纯度高, 粒径均匀的球形银粉, 经过高温烧结成膜后, 方阻低, 达到太阳能使用银粉要求。

基于微纳米银粉的制备技术, 改变制备条件, 可以得到银花状球、雪花银、立方体和纳米棒等异形三维银纳米, 某些异形纳米显示出特殊的化学、物理性能。吴会杰等^[52]将抗坏血酸溶解到去离子水和乙二醇的混合溶液中, 然后还原硝酸银, 得到银纳米片自组装成的平均粒径 $0.95 \mu\text{m}$ 银花状球。张波等^[53]通过实验得出银花状球因邻近的纳米片的表面电磁场相互耦合, 产生强烈的局域电磁场增强, 从而使其表现出很强的表面增强拉曼散射(SERS)性能。郭帅龙等^[54]在酸性室温条件下, 聚乙烯醇作为表面保护剂和动力学控制剂双重作用, 抗坏血酸还原硝酸银得到三维超细多枝雪花银, 其在水的主要污染物对硝基苯酚加氢反应中表现出优异催化性能。Zhao 等^[55]等发现在高速微波环境下可以快速合成银的立方体, 将硝酸银溶液注入到 160°C 的硫化钠和 PVP 的乙二醇混合溶液, 微波辐射 20 s 后即可合成粒径约为 80 nm 的立方体, 而且随着硫化钠量加大和反应时间加长(1.5 min)或反应温度提升, 制备产物变为银纳米线。这是因为保护剂 PVP 吸附在银纳米晶的{100}面, 导致{111}晶面比{100}晶面的氧化刻蚀严重, 随着反应时间加长或者温度升高, 将银线刻蚀成银立方体。当温度较高(170°C 以上), 反应速度加快, 大部分银离子在短时间被还原出来, 不能提供银线生长需要银源, 最后只能制得较小银纳米棒。

5 结语

不同形貌的银微纳米材料, 有相应的某方面优异性能, 从而决定在具体方向的应用。零维银纳米材料因为独特的原子活性作为高性能催化剂; 一维银纳米因为高柔韧性、低雾度、高导电性而广泛应用于电子屏幕等器件; 二维银微纳米因为低电阻、高性能主要用于电子浆料等器件; 三维微银纳米因为特殊的光性能、导电性在电子浆料、表面增强光谱、催化等方面有着巨大应用潜力。

改善制备方法, 缩小尺寸范围, 研发不同形貌银微纳米粉及自动化开发是银微纳米粉未来发展的主要方向。探究单原子银的新型制备方法, 研发单原子银催化剂新型载体, 并深入讨论催化机理。研究一维银纳米制备的新型制备方法, 提升银线的长

径比, 减少银纳米颗粒。研发一维及多维银微纳米生长机制, 提升均一性的制备方法, 开发大规模制备设备及新的应用。充分利用计算机技术, 选取制备得各种参数, 利用软件进行模拟, 探究最终产物的结构和应用性能。

参考文献:

- [1] 李芝华, 王炎伟, 卢健体. 片状纳米银粉的化学制备技术研究进展[J]. 化工学报, 2009, 60(6): 1351-1356.
LI Z H, WANG Y W, LU J T. Progress of chemical preparation technique of silver nanoflakes[J]. Journal of chemical industry and engineering, 2009, 60(6): 1351-1356.
- [2] 司民真, 武荣国, 张鹏翔. 负电性纳米银的制备及性质研究[J]. 化学物理学报, 2001, 14(4): 465-468.
SI M Z, WU R G, ZHANG P X. Preparation and property of a negatively charged colloidal nano-silver[J]. Chinese journal of chemical physics, 2001, 14(4): 465-468.
- [3] XIA Y N, YANG P D, SUN Y G, et al. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications[J]. Advanced materials, 2010, 15(5): 353-389.
- [4] 张中太, 林元华, 唐子龙, 等. 纳米材料及其技术的应用前景[J]. 材料工程, 2000(3): 42-48.
ZHANG Z T, LIN Y H, TANG Z L, et al. Nanometer materials & nanotechnology and their application prospect [J]. Journal of materials engineering, 2000(3): 42-48.
- [5] HU L, KIM H S, LEE J Y, et al. Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes[J]. ACS nano, 2010, 4(5): 2955-2963.
- [6] 郝海娟. 镀银类导电粉体填料的应用领域和技术现状综述[J]. 化工新型材料, 2014(1): 164-165.
HAO H J. Research state of application field and synthesis technology of Ag-plated conductive fillers[J]. Chemical new materials, 2014(1): 164-165.
- [7] ZHANG Y, QI S, WU X, et al. Electrically conductive adhesive based on acrylate resin filled with silver plating graphite nanosheet[J]. Synthetic metals, 2011, 161(5): 516-522.
- [8] 马晓旭, 魏先福, 黄蓓青, 等. 导电性填料对电热膜用导电油墨性能的影响[J]. 北京印刷学院学报, 2011, 19(2): 16-18.
MA X X, WEI X F, HUANG B Q, et al. The effect of conductive fillers on the performance of electric conductive ink used in electric radiant heating film[J].

- Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2011, 19(2): 16-18.
- [9] 徐磊, 张宏亮, 刘显杰. 电子浆料研究进展[J]. 船电技术, 2012, 32(z2): 141-143.
XU L, ZHANG H L, LIU X J. Reviews on electronic paste[J]. Marine electric, 2012, 32(z2): 141-143.
- [10] WILEY B, SUN Y, MAYERS B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver[J]. Chemistry, 2010, 37(4): 454-463.
- [11] WILEY B, SUN Y, XIA Y. Polyol synthesis of silver nanostructures: control of product morphology with Fe(II) or Fe(III) species[J]. Langmuir, 2005, 21(18): 8077-8080.
- [12] DANIEL WIDMANN, R JÜRGEN BEHM. Active oxygen on a Au/TiO₂ catalyst: formation, stability, and CO oxidation activity[J]. Angewandte chemie, 2011, 50(43): 10241-10245.
- [13] YANG X F, WANG A, QIAO B, et al. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis[J]. Accounts of chemical research, 2013, 46(8): 1740-1748.
- [14] KWAK J H, HU J, MEI D, et al. Coordinatively unsaturated Al³⁺ centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on γ -Al₂O₃[J]. Science, 2009, 325(5948): 1670-1673.
- [15] 黄志伟. 单原子银催化剂的合成、结构和甲醛的氧化性能[D]. 上海: 复旦大学, 2014.
HUANG Z W. Synthesis, structure and catalytic performance of single-atom silver catalysts in the complete oxidation of formaldehyde[D]. Shanghai: Fudan University, 2014.
- [16] DING J, FAN M, ZHONG Q, et al. Single-atom silver manganese nanocatalysts based on atom-economy design for reaction temperature-controlled selective hydrogenation of bioresources-derivable diethyl oxalate to ethyl glycolate and acetaldehyde diethyl acetal[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2018, 232(15): 348-354.
- [17] WANG F, WANG Y, FENG Y, et al. Novel ternary photocatalyst of single atom-dispersed silver and carbon quantum dots co-loaded with ultrathin g-C₃N₄ for broad spectrum photocatalytic degradation of naproxen[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2018, 231: 510-520.
- [18] 司民真, 武荣国, 张鹏翔. 负电性纳米银的制备及性质研究[J]. 化学物理学报, 2001, 14(4): 81-84.
SI M Z, WU R G, ZHANG P X. Preparation and property of a negatively charged colloidal nano-silver[J]. Chinese journal of chemical physics, 2001, 14(4): 81-84.
- [19] 李清玉, 李世荣, 司民真, 等. 负电性纳米银溶胶 SERS 活性及稳定性的比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 299-301.
LI Q Y, LI S R, SI M Z, et al. Comparative study on SERS and stability of negative silver colloids[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2007, 27(2): 299-301.
- [20] XU G N, QIAO X L, QIU X L, et al. Preparation and characterization of stable monodisperse silver nanoparticles via photoreduction[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2008, 320(1/3): 222-226.
- [21] PENG P, HUANG H, HU A, et al. Functionalization of silver nanowire surfaces with copper oxide for surface-enhanced Raman spectroscopic bio-sensing[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(31): 15495-15499.
- [22] SUN B, JIANG X, DAI S, et al. Single-crystal silver nanowires: Preparation and surface-enhanced raman scattering (SERS) property[J]. Materials letters, 2009, 63(29): 2570-2573.
- [23] CHEN L, CHABU J M, JIN R, et al. Single gold-nanoparticles-decorated silver/carbon nanowires as substrates for surface-enhanced raman scattering detection[J]. RSC advances, 2013, 3(48): 26102-26109.
- [24] MOHANTY P, YOON I, KANG T, et al. Simple vapor-phase synthesis of single-crystalline Ag nanowires and single-nanowire surface-enhanced raman scattering[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(31): 9576-9577.
- [25] YANG C, GU H, LIN W, et al. Silver nanowires: From scalable synthesis to recyclable foldable electronics[J]. Advanced materials, 2011, 23(27): 3052-3056.
- [26] JIU J, ARAKI T, WANG J, et al. Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(18): 6326-6330.
- [27] MUTISO R M, SHERROTT M C, RATHMELL A R, et al. Integrating simulations and experiments to predict sheet resistance and optical transmittance in nanowire films for transparent conductors[J]. ACS nano, 2013, 7(9): 7654-7663.
- [28] ARAKI T, JIU J, NOGI M, et al. Low haze transparent electrodes and highly conducting air dried films with ultra-long silver nanowires synthesized by one-step polyol method[J]. Nano research, 2014, 7(2): 236-245.
- [29] CHEN C, WANG L, JIANG G, et al. Study on the synthesis of silver nanowires with adjustable diameters

- through the polyol process[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(15): 3933-3938.
- [30] LI Y, GUO S, YANG H, et al. One-step synthesis of ultra-long silver nanowires of over 100 μm and their application in flexible transparent conductive films[J]. *RSC advances*, 2018, 8(15): 8057-8063.
- [31] MENG X W, MAO Y Y, YANG Y Y, et al. Synthesis of ultra-long silver nanowires by SNS-directed method and their characterization[J]. *Precious metals*, 2017, 38(2): 19-25.
孟宪伟, 毛永云, 杨宇雯, 等. 银纳米线晶种诱导法合成超长银纳米线及其分析表征(英)[J]. *贵金属*, 2017, 38(2): 19-25.
- [32] ZHANG Y, GUO J, XU D, et al. One-pot synthesis and purification of ultralong silver nanowires for flexible transparent conductive electrodes[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 30(9): 25465-25473.
- [33] 赵启涛, 侯立松, 黄瑞安. 软化学法低温合成银纳米线及其生长机制[J]. *化学学报*, 2003, 61(10): 1671-1674.
ZHAO Q T, HOU L S, HUANG R A. Low temperature synthesis and growth mechanism of silver nanowires by a soft-chemistry method[J]. *ACTA chimica sinica*, 2003, 61(10): 1671-1674.
- [34] CASWELL K K, BENDER C M, MURPHY C J. Seedless, surfactantless wet chemical synthesis of silver nanowires[J]. *Nano letters*, 2003, 3(5): 667-669.
- [35] 邹凯, 张晓宏, 吴世康, 等. 光化学法合成银纳米线及其形成机理的研究[J]. *化学学报*, 2004, 62(18): 1771-1774.
ZOU K, ZHANG X H, WU S K, et al. Synthesis of silver nanowires by the photochemical method and their formation mechanism[J]. *ACTA chimica sinica*, 2004, 62(18): 1771-1774.
- [36] 蒋伟燕, 张传福, 张银亮. 片状银粉的性能及其制备方法[J]. *材料研究与应用*, 2008, 2(3): 183-186.
JIANG W Y, ZHANG C F, ZHANG Y L. Superior performance and preparation method of silver flake powders[J]. *Materials research and application*, 2008, 2(3): 183-186.
- [37] 赖文忠, 李增富, 肖旺钊, 等. 片状纳米银的制备及应用研究进展[J]. *三明学院学报*, 2009, 26(4): 436-441.
LAI W Z, LI Z F, XIAO W C, et al. Research advances in preparation and application of silver nanoplates[J]. *Journal of Sanming University*, 2009, 26(4): 436-441.
- [38] 张继国, 乔学亮, 陈建国, 等. 片状银粉制备技术的现状与展望[J]. *功能材料*, 2004, 35(z1): 3131-3136.
ZHANG J G, QIAO X L, CHEN J G, et al. Present situation and future of technology of preparing flake silver powders[J]. *Journal of functional materials contents*, 2004, 35(z1): 3131-3136.
- [39] 甘卫平, 陈迎龙, 郭桂全, 等. 以甲基纤维素作分散剂制备高分散超细银粉[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2012, 17(4): 522-528.
GAN W P, CHEN Y L, GUO G Q, et al. Preparation of highly dispersed ultrafine silver powders using methylcellulose as dispersant[J]. *Materials science and engineering of powder metallurgy*, 2012, 17(4): 522-528.
- [40] 冯清福, 孟宪伟, 梁云, 等. 超薄片状银粉的制备技术研究进展[J]. *贵金属*, 2018, 39(1): 86-93.
FENG Q F, MENG X W, LIANG Y, et al. Research progress of preparation of ultrafine flake silver powders[J]. *Precious metals*, 2018, 39(1): 86-93.
- [41] 施昌快, 梁诗宇, 朱晓云. 光诱导还原法制备片状银粉的研究[J]. *稀有金属*, 2015, 39(6): 533-539.
SHI C K, LIANG S Y, ZHU X Y. Preparation of flake silver powder by photoinduced reducing method[J]. *Rare metals*, 2015, 39(6): 533-539.
- [42] YANG J H, QI L M, ZHANG D B, et al. Dextran-controlled crystallization of silver microcrystals with novel morphologies[J]. *Crystal growth & design*, 2004, 4(6): 1371-1375.
- [43] 谭富彬, 赵玲, 刘林, 等. 纳米银粉的液固相化学制备方法及其特性[J]. *贵金属*, 1999, 20(3): 9-12.
TAN F B, ZHAO L, LIU L, et al. Preparation and characteristic of silver nanopowder[J]. *Precious metals*, 1999, 20(3): 9-12.
- [44] 王崇国, 陈卫东. 球料比对高密度片状银粉的影响[J]. *中国冶金*, 2015, 25(8): 15-17.
WANG C G, CHEN W G. Influence of ball-to-powder mass ratio on high density flake silver powders prepared by ball milling[J]. *China metallurgy*, 2015, 25(8): 15-17.
- [45] JIN M S, KUANG M, HAN X G, et al. Liquid-liquid interface assisted synthesis of size- and thickness-controlled Ag nanoplates[J]. *Journal of solid state chemistry*, 2010, 183(6): 1354-1358.
- [46] ZHAI A X, CAI X H, DU B. A novel wet-chemical method for preparation of silver flakes[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(5): 1452-1457.
- [47] 孟宪伟, 胡昌义, 冯清福, 等. 片状银粉的制备及在电

- 子浆料中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2017(S1): 282-285.
- MENG X W, HU C Y, FENG Q F, et al. The research progress on preparation of flake silver powder and its application in electronic pastes[J]. Materials review, 2017(S1): 282-285.
- [48] 冯清福, 孟宪伟, 李世鸿, 等. 导电填料对电子浆料性能影响的研究进展[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 79-84.
- FENG Q F, MENG X W, LI S H, et al. Research progress in the influence of conductive fillers on the properties of electronic pastes[J]. Precious metals, 2017, 38(2): 79-84.
- [49] 黄惠, 赖耀斌, 付仁春, 等. 太阳能电池浆料用亚微米球形银粉的制备工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(6): 1497-1501.
- HUANG H, LAI Y B, FU R C, et al. Preparation of sub-micron spherical silver powders for solar cell paste[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(6): 1497-1501.
- [50] 李建生, 齐国鹏, 刘炳光, 等. 晶体硅太阳能电池用微米银粉制备研究进展[J]. 无机盐工业, 2015, 47(6): 6-10.
- LI J S, QI G P, LIU B G, et al. Research progress in preparing of ultra-fine silver powder utilized in silicon solar cells[J]. Inorganic chemicals industry, 2015, 47(6): 6-10.
- [51] 向红印, 高官明, 吴涛, 等. 高分散球形银粉制备研究[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 10-13.
- XIANG H Y, GAO G M, WU T, et al. Preparation of
 * * * * *
 上接第【76】页
- [29] WANG T, JIANG F, LIU G, et al. Effects of Ga doping on Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation [J]. American Institute of Chemical Engineers, 2016, 62: 4365-4376.
- [30] LIU G, ZENG L, ZHAO Z J, et al. Platinum-modified ZnO/Al₂O₃ for propane dehydrogenation: Minimized platinum usage and improved catalytic stability[J]. ACS catalysis, 2016, 6: 2158-2162.
- [31] SHI L, DENG G M, LI W C, et al. Al₂O₃ nanosheets rich in pentacoordinate Al³⁺ ions stabilize Pt-Sn clusters for propane dehydrogenation[J]. Angewandte chemie international edition, 2015, 54: 13994-13998.
- [32] SEARLES K, CHAN K W, BURAK J A M, et al. Highly productive propane dehydrogenation catalyst using silica-supported Ga-Pt nanoparticles generated from single-sites highly dispersed spherical silver powders[J]. Precious metals, 2015, 36(1): 10-13.
- [52] 吴会杰, 张进, 王明光, 等. 银花状球的室温合成及其光学特性[J]. 重庆文理学院学报, 2015(2): 14-17.
- WU H J, ZHANG J, WANG M G, et al. Synthesis of Ag flower-like spheres in aqueous solution at room temperature and their optical properties[J]. Journal of Chongqing University of Arts and Sciences, 2015(2): 14-17.
- [53] 张波, 赵爱武, 王大朋, 等. 花状银微纳米结构的合成及 SERS 性质[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(8): 1491-1495.
- ZHANG B, ZHAO A W, WANG D P, et al. Synthesis and SERS properties of flowerlike Ag micro-nano structures[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2010, 31(8): 1491-1495.
- [54] 郭帅龙, 巢云秀, 杨宏伟, 等. 三维多枝雪花状银粉的制备及催化性能[J]. 无机化学学报, 2018, 34(3): 421-426.
- GUO S L, CAO Y X, YANG H W, et al. Preparation and catalytic activity of three-dimensional highly branched snow-like silver[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2018, 34(3): 421-426.
- [55] ZHAO T, FAN J B, CUI J, et al. Microwave-controlled ultra fast synthesis of uniform silver nanocubes and nanowires[J]. Chemical physics letters, 2011, 501(4/6): 414-418.
- [33] BUNQUIN J C, SHOU H, AICH P, et al. Catalyst synthesis and evaluation using an integrated atomic layer deposition synthesis-catalysis testing tool[J]. Review of scientific instruments, 2015, 86: 084103.
- [34] KAYLOR N, DAVIS R J. Propane dehydrogenation over supported Pt-Sn nanoparticles[J]. Journal of catalysis, 2018, 367: 181-193.
- [35] FIEDOROW R M J, WANKE S E. The sintering of supported metal catalysts I. Redispersion of supported platinum in oxygen[J]. Journal of catalysis, 1976, 43: 34-42.
- [36] LIESKE J, VOLTER J. State of tin in Pt-SnAl₂O₃ reforming catalysts investigated by TPR and chemisorption[J]. Journal of catalysis, 1984, 90: 96-105.