# 银纳米线的改进溶剂热法合成与表征

田 野,刘大博,罗 飞,祁洪飞,滕乐金,陈冬生,孙丰博 (北京航空材料研究院,北京 100095)

摘 要:采用溶剂热法和晶种法相结合的改进方法,以硝酸银为银源,乙二醇为还原剂,聚乙烯吡 咯烷酮为稳定剂和分散剂,制备银纳米颗粒晶种,进而在溶剂热环境中合成了高均匀性的银纳米线。 利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、和紫外-可见光分光光 度计(UV-Vis)对产物的尺寸形貌、晶体结构以及光学性能进行了表征。结果表明,利用改进的溶剂 热法制备的银纳米线具有较高的长径比,尺寸分布均匀,分散性良好,具有优异的等离激元共振吸 收特性。

关键词:银纳米线; 溶剂热法; 表面等离子体共振 中图分类号: TGl46.3<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)S1-0064-05

#### Preparation and Characterization of Silver Nanowires via an Improved Solvothermal Method

TIAN Ye, LIU Dabo, LUO Fei, QI Hongfei, TENG Lejin, CHEN Dongsheng, SUN Fengbo (Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract:** Uniform silver nanowires have been synthesized by the reduction of AgNO<sub>3</sub> in the presence of polyvinyl pyrrolidone as surfactant and ethylene glycol as reducing agent through improved solvothermal method, wherein the silver nanoparticles were used as the crystal seeds. The morphology, structure and optical properties of silver nanowires have been characterized by X-ray diffractometer(XRD), scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), and UV/Visible absorption spectrophotometry. Results indicate that, the silver nanowires, derived from the improved solvothermal approach, possesses high aspect ratios and uniform size distribution. In addition, the products are in a fine dispersion and exhibit obvious surface plasmon resonance characteristics.

Key words: silver nanowire; solvothermal method; surface plasmon resonance

作为一种贵金属纳米材料,银纳米线由于具有 独特的光学、电学和催化特性,在军工、化工、光 学和电子等诸多领域有着广泛的应用价值<sup>[1-2]</sup>。又由 于银纳米线具有表面等离子体共振效应,在传感器、 光电器件、生物检测上也有着诱人的应用前景<sup>[3-5]</sup>。

目前研究者已利用多种手段,实现了银纳米线 的可控合成,主要可分为模版法、化学法、生物法 等。其中,化学法由于具有操作简单、易控制、适 合大批量生产等优势,是应用最广的一种制备手 段。具体又可分为液相化学还原法、激光辐射法、 溶剂热法、电化学法、超声波化学法、微波法等<sup>[6-10]</sup>。 为了使制备的银纳米线具有优异的性能和良好的 可靠性,有几个关键技术亟待解决,其中最主要的 在于保持产物的尺寸均匀性、以及分散稳定性。传 统的溶剂热法虽然可以简单快捷地合成出银一维 纳米材料,但由于产物的生长动力学影响因素复 杂,并且产物具有较高的比表面积和化学活性,很 难解决尺寸均匀性等问题<sup>[11]</sup>。如果能通过对传统的 溶剂热法进行改进,得到分散性良好的均匀直径的 银纳米线,无疑会大幅提高银纳米线的批量化生产

收稿日期: 2016-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(51302255)。

第一作者:田 野,男,博士,工程师,研究方向:纳米功能材料。E-mail: timsilab@163.com

能力,对其工业化应用起到重要推动作用。晶种法 是合成高均匀性银纳米线的有效手段。如 Xia 等以 铂为晶种在乙二醇中回流制得银纳米线<sup>[12]</sup>。Sun 等 采用还原 PtCl<sub>2</sub> 产生纳米铂颗粒作为纳米线生长晶 种,在 160℃下用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为表面活 性剂合成了银纳米线<sup>[13]</sup>。Tsuji 等以铂为晶种、PVP 为表面活性剂,通过微波辅助 Polyol 方法合成了银 纳米薄膜、纳米棒和纳米线<sup>[14]</sup>。系列研究虽然证明 了晶种法的可行性,但是在反应中引入了铂等其它 贵金属杂质,不利于产物的提纯分离。

本研究提出的银纳米线合成方法,不采用价格 昂贵的铂作为晶种,而是以银纳米颗粒作为晶种, 将晶种法和溶剂热法有效结合,从而避免了杂质的 引入,并且降低了成本。在传统的溶剂热法基础上, 添加了银纳米颗粒晶种进行辅助生长。利用快速注 入银源的方式制备了银纳米颗粒晶种。以硝酸银为 银源,乙二醇为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂 和分散剂,通过将银源溶液快速注入热的反应溶液 中,可以使溶液过饱和度瞬间增大,发生均匀成核。 在该工艺条件下[15-16], 晶粒的生长状态基本保持一 致。随后,在此均匀的银晶种基础上进行银纳米线 的溶剂热环境下生长,从而大幅提高产物的均匀性 以及分散性。用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显 微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)对该银纳米 线产物的结构及形貌进行了表征,并利用消光光谱 考察了产物的等离激元共振吸收特性。

### 1 实验

实验中所用乙二醇、硝酸银、PVP、HCl、无水乙醇和丙酮等试剂均为分析纯。银纳米颗粒的形貌分析采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(日立公司)以及 JEM1200EX 型透射电子显微镜(日本电子公司),晶体结构分析采用 X'Pert PRO 粉末 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司),光学性能表征采用 DH2000 型分光光度计(美国海洋光学)。

利用改进溶剂热法合成银纳米线的制备工艺如下: 首先将硝酸银溶于乙二醇中,充分搅拌至完全溶解,得到 0.02 g/L 的硝酸银澄清溶液。在 100 mL 三口烧瓶中将 3 g PVP 溶于 25 mL 乙二醇溶液中,快速搅拌,将溶液加热至 120℃。向烧瓶中快速注

入 5 mL 上述硝酸银溶液,保温 10 min 后,形成含 有银纳米颗粒晶种的反应液。向反应液中加入 2 mL HCl 稀溶液以及 5 mL 上述硝酸银溶液,继续搅拌 10 min 后,将反应混合液倒入水热反应釜中,150℃ 保温 12 h。将反应混合液取出冷却至常温,用丙酮 和乙醇多次离心洗涤后即得到所需的银纳米线。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 XRD 分析

图1为经改进溶剂热法合成的银纳米线的XRD 图谱。





从图 1 可以看出,产物在 38.1°、44.20°、64.40° 和 77.40°等处出现了 4 个清晰的衍射峰,分别对应 于面心立方相银的(111)、(200)、(220)和(311)晶面 衍射。其中(111)面衍射峰最强,表明了较多的银纳 米线是沿[111]方向上优先取向结晶生长。从图中没 有观察到反应物其它杂质的衍射峰,说明利用该改 进溶剂热法合成的产物为单一的纯银物相,且具有 面心立方的晶体结构。

### 2.2 形貌分析

图 2 为经上述实验工艺合成的银纳米颗粒的 TEM 图。需要指出的是,该 TEM 图是经 120℃还 原反应完成后得到的银纳米颗粒产物的电镜图像。



图 2 化学还原法合成的银纳米颗粒的 TEM 图像 Fig.2 TEM image of silver crystal seeds prepared via reduction method

从图 2 可以看到,利用上述化学还原法制备出的银纳米颗粒呈类球形形貌,颗粒尺寸主要集中在 30 nm 到 50 nm 之间并且粒径比较均匀,由于颗粒 未经分散液处理,有些颗粒之间已经发生团聚,这 里我们认为观察到的产物是由银晶核进一步长大形成的。图 3 为上述银纳米颗粒在随后的溶剂热环境 下生长形成的银纳米线产物的 SEM 图。





从图 3 可以看到,生成的银纳米线具有较高的 长径比,尺寸分布均匀,具有较好的分散性。其长 度在 2 μm 左右,直径约为 60 nm。在图中未见有其 它银纳米颗粒残留,说明前期制备的银纳米颗粒己 经充分发生反应,全部转化为银纳米线结构。其生 长机理推测如下:在乙二醇还原剂的作用下,银纳 米颗粒晶种成为"成核点",随着反应时间的延长, 银晶核数目不断增大导致超过饱和溶液而形成过饱 和溶液。随着反应的进行,晶核进一步长大形成银 颗粒,进而在溶剂热环境中的 PVP 作用和 Cl<sup>-1</sup>的诱 导下,溶液中的游离的 Ag<sup>+</sup>逐渐被还原,并沿着银 的(111)等晶面择优生长,因此产物中银纳米类球状 颗粒逐渐减少,银纳米线逐渐增多,最终全部转化 为图 3 中所示的银纳米线产物。

#### 2.3 TEM 分析

图 4 为经改进的溶剂热法合成的银纳米线的 TEM 图。从图 4 中可以看到,纳米线粗细均匀,表 面较光滑,纳米线直径约为 60 nm,长度约为 2 μm, 其结果与之前的 SEM 表征结果基本吻合。



图 4 改进溶剂热法合成的的银纳米线的 TEM 图像 Fig.4 TEM image of silver nanowires prepared via improved solvothermal method

为了进一步对产物的结构进行标定,对银纳米 线的电子衍射花样进行了表征,如图 5 所示。



图 5 改进溶剂热法合成的的银纳米线的电子衍射花样 Fig.5 Diffraction pattern of silver nanowires prepared via improved solvothermal method

从图 5 中可以看到,纳米线呈现典型的面心立 方衍射图案,同时可以看到该纳米线垂直{200}方向 生长,说明该条件合成的银纳米线为单晶银纳米线。

# 2.4 紫外-可见吸收光谱分析

相关研究表明,贵金属纳米结构在紫外可见区 有吸附带或者吸附区,这是由价带电子与电磁场的 相互作用产生的连续振动,即表面等离子体共振产 生的,其吸收峰的位置和形状与纳米结构的大小、 形状和团聚状态有关。因此,为了进一步证明改进 溶剂热法工艺的有效性,对所得样品的紫外-可见吸 收光谱进行了测试,通过分析产物的表面等离子体 共振吸收特性对银纳米线的产物质量进行表征,其 结果如图 6 所示。





Fig.6 UV-Vis spectra of silver nanoparticles and nanowires

从图 6 可以看出, 化学还原法合成的银纳米颗 粒及改进溶剂热法合成的银纳米线样品在 320 nm 左右处均出现了 1 个凹峰,这应该是由于银内部电 子自 4d 向 5sp 能级进行带间跃迁时产生能量所致。 对于化学还原法合成的银纳米颗粒晶种,其银溶液 体系只有一个特征吸收峰,在 410 nm 左右,对应 于银粒子的表面等离子体共振特征吸收。不同于银 纳米颗粒,银纳米线样品在 381 nm 处有一个较强 的主吸收峰, 而在 350 nm 处有一个较强 的主吸收峰, 而在 350 nm 处有一个较弱的肩峰。 其中 381 nm 处的强吸收峰为银纳米线的横向表面 等离子体共振吸收峰,而 350 nm 处的肩峰为银纳米 线径向的面外四偶极矩共振吸收峰,该实验结果与 文献报道<sup>[17]</sup>基本一致,说明实验产物具有良好的表 面等离子体共振吸收特性。

# 3 结论

在 PVP 的保护下,以乙二醇为还原剂,通过化 学还原反应生成了小尺寸的银纳米颗粒晶种。再通 过诱导生长,制备了高长径比的银纳米线,直径约 为 60 nm,长度约为 2 μm。研究发现,该方法制备 的银纳米线尺寸分布均匀,分散性良好,具有明显 的表面等离子体共振吸收特性。该方法成本低廉、 环境友好,为银纳米线的制备提供了一种可行的新 途径。

#### 参考文献:

- SUN Y G, BRIAN M, THURSTON H, et al. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence[J]. Nano letters, 2003, 3(7): 955-960.
- [2] GOU LINFENG, CHIPARA M, ZALESK J M. Convenient, rapid synthesis of Ag nanowires[J]. Chemistry of materials, 2007, 19(4): 1755-1760.
- [3] SANDERS A W, ROUTENBERG D A, WILEY B J, et al. Observation of plasmon propagation, redirection, and fan-out in silver nanowires[J]. Nano letters, 2006, 6(8): 1822-1826.
- [4] 张楷力, 堵永国, 王震. 高长径比银纳米线及其透明电极制备[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 82-89.
  ZHANG K L, DU Y G, WANG Z. Fabrication of high aspect ratio silver nanowire and its transparent electrode[J]. Precious metals, 2015, 36(1): 82-89.
- [5] KRABALAK S E, WILEY B J, KIM M, et al. On the polyol synthesis of silver nanostructures: glycolaldehyde as a reducing agent[J]. Nano letters, 2008, 8(7): 2077-2081.
- [6] TSUJI M, HASHIMOTO M, NISHIZAWA Y, et al. Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution[J]. Chemistry-A European journal, 2005, 11(2): 440-452.
- [7] TOKUNO T, NOGI M, KARAKAWA M, et al. Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature[J]. Nano research, 2011, 4(12): 1215-1222.

- [8] 杨声海,陈永明,杨建广,等. 湿法制备纳米结构银研 究进展[J]. 贵金属, 2006, 27(3): 58-74.
  YANG S H, CHEN Y M, YANG J G, et al. Some advances in silver nanostructures prepared by hydro-processes[J]. Precious metals, 2006, 27(3): 58-74.
- [9] 彭勇宜,徐国钧,代国章,等.银纳米线的多元醇法制 备工艺条件研究[J].材料导报,2015,29(11):79-86.
  PENG Y Y, XU G J, DAI G Z, et al. Study on the process conditions of Ag nanowires synthesized by polyol method[J]. Materials review, 2015, 29(11): 79-86.
- [10] 夏兴达,杨兵初,张祥,等. 多元醇热法制备银纳米线 及其在透明导电薄膜中的应用[J]. 功能材料, 2016, 5(47): 5091-5095.
  XIA X D, YANG B C, ZHANG X, et al. Synthesis of silver nanowires by polyol process and the application in transparent & conductive films[J]. Functional materials,
- 2016, 5(47): 5091-5095.
  [11] ZONG RUILONG, ZHOU JI, LI QI, et al. Synthesis and optical properties of silver nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane[J]. Physics chemistry B, 2004, 108(2): 16713-16716.
- [12] SUN Y G, XIA Y N. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process[J]. Advanced materials, 2002, 14(2): 833-838.
- [13] SUN Y, YIN Y, MAYERS B, et al. Uniform silver

nanowires synthesis by reducing AgNO<sub>3</sub> with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone)[J]. Chemistry materials, 2002, 14(4): 4736-4745.

- [14] TSUJI M, NISHIZAWA Y, HASHIMOTO M, et al. Synthesis of silver nanofilms, nanorods, and naowires by a microwave-polyol method in the presence of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone[J]. Chemistry letters, 2004, 33(4): 370-376.
- [15] ZHANG LAIJUN, SHEN XINGCAN, LIANG HONG, et al. Multiple families of magic-sized ZnSe quantum dots via noninjection one-pot and hot-injection synthesis[J]. Journal of physical vhemistry C, 2010, 114(50): 21921.
- [16] HSU W H, HSIANG H, CHANG Y L, et al. Formation mechanisms of Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>0.2</sub> nanocrystallites synthesized using hot-injection and heating-up processes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(9): 3030-3037.
- [17] 陈超华,易早,谭秀兰,等.溶剂热法中Na<sub>2</sub>S浓度对银 纳米线合成的影响[J].功能材料,2014,45(3):3075-3078.
  CHEN C H, YI Z, TAN X L, et al. The influence of the

sodium sulfide on the synthesis of silver nanowires via a solvothermal method[J]. Functional materials, 2014, 45(3): 3075-3078.