

水热合成法制备高长径比的银纳米线

徐建, 韩霞, 周丽绘, 刘洪来, 胡英

(华东理工大学化学系, 先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 以季铵盐型阳离子 Gemini 表面活性剂 $[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}]\cdot 2Br^-(16-3-16)$ 为结构导向剂和稳定剂, 以六次甲基四胺为还原剂, 用水热合成法由硝酸银制备了直径约 30 nm、长约 50 μm 的银纳米线. 用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见吸收光谱和透射电子显微镜(TEM)等手段对制备产物的表征结果表明, 所得银纳米线具有面心立方结构, 并且是沿着{111}晶面生长的. 银纳米线的长度与反应时间有关, 而直径则变化不大. 反应温度对产物的形貌有较大影响, 在 100 和 120 $^{\circ}C$ 下得到的是纳米线, 而在 150 $^{\circ}C$ 下得到的多为不规则的纳米颗粒.

关键词: 银纳米线; Gemini 表面活性剂; 水热合成; 纳米结构

中图分类号: O614.122 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)02-0323-04

1 前言

近年来, 一维纳米结构(纳米线、棒、带、管)由于其在介观物理和制备分子纳米器件中的应用受到了人们的广泛关注^[1]. 银纳米线, 特别是直径均一、具有较高长径比的银纳米线, 因其在催化、电子、光学器件和传感器上的潜在应用前景而成为近几年来纳米材料研究的热点之一. 模板合成法^[2]、气相合成法^[3]、溶胶-凝胶法^[4]、热解法^[5]等均能在合适的条件下合成一维纳米材料. 以表面活性剂为结构导向剂, 用水热合成法制备一维纳米材料, 因其制备方法简便、条件温和而受到广泛关注. Sun 等^[6]在含有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)及硝酸银的乙二醇溶液中, 以纳米金属 Pt 为晶种, 在 160 $^{\circ}C$ 下反应得到直径在 30~40 nm、长度达 50 μm 的银纳米线. Wang 等^[7]在 180 $^{\circ}C$ 水热条件下, 利用葡萄糖还原新鲜制备的氯化银得到了直径为 100 nm 左右的银纳米线. 上述制备方法或者过程比较复杂, 或者反应温度较高. 季铵盐型阳离子 Gemini 表面活性剂含有 2 个含氮头基并通过各种联接基团(刚性、柔性, 亲水性和亲油性等)相连, 长度可变的尾链分别与离子头基相连, 与普通表面活性剂相比具有独特的物理化学性质, 尤其体现在更高的表面活性、较低的临界胶束浓度(CMC)值, 在合成纳米材料领域有更广泛的应用^[8,9]. 本研究以 Gemini 表面活性剂 $[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}]\cdot 2Br^-(16-3-16)$ 为结构导向剂, 六次甲基四胺为还原剂, 利用水热合成方法, 在较低的反应温度下成功地制备了直径比较均一(约 30 nm)、高长径比(约 1500)的银纳米线. 同时通过对实验结果的分析, 对所得到的银纳米线的生长机理进行了探讨.

2 实验

2.1 仪器和试剂

样品的 XRD 图谱由日本理学公司 D/Max 2550 型 X 射线粉末衍射仪测试, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, Cu $K\alpha$, 扫描区间 20 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$. 紫外-可见吸收光谱由日本岛津公司的 Shimadzu UV-2450 型分光光度计测试. TEM 照片由日本 JEOL 公司 JEM-100CX II 型电子显微镜拍摄, 加速电压为 100 kV.

硝酸银(AgNO₃)、六次甲基四胺 $[(CH_2)_6N_4]$ 均为分析纯试剂, 使用前未作进一步纯化处理. Gemini 表面活性剂 16-3-16 的合成详见文献[10]. 产物用乙醇-乙酸乙酯混合溶剂重结晶 3~4 次后, 用 Brucker-Avance 500 型核磁共振仪¹H核磁共振证实为目标产物. 实验用水为二次蒸馏水.

2.2 银纳米线的制备

将 0.1 mol/L 六次甲基四胺溶液 8 mL 缓慢加入到 32 mL 1.25 $\times 10^{-2}$ mol/L 的硝酸银溶液中, 边搅拌边缓慢滴加 40 mL 5 $\times 10^{-3}$ mol/L 的 Gemini 表面活性剂 16-3-16 溶液. 将得到的反应液转移至容量为 100 mL 的自压反应釜中, 于 100 $^{\circ}C$ 下水热反应一定时间后, 常温下自然冷却. 将所得产物在 3000 r/min 的转速下离心分离 20 min, 弃去上层溶液, 多次洗涤后得到目标产物.

3 结果与讨论

3.1 产物的 XRD 和紫外-可见吸收光谱表征

图 1 给出了在 100 $^{\circ}C$ 温度下反应 24 h 后所得产物的 XRD 谱图. 谱图中出现了 4 个明显的衍射峰, 其 2 θ 分别为 38.12 $^{\circ}$, 44.32 $^{\circ}$, 65.54 $^{\circ}$ 和 77.40 $^{\circ}$, 与 Ag 的 XRD 标

收稿日期: 2005-06-24, 修回日期: 2005-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20236010, 20476025, 20490200); 上海市教委资助项目

作者简介: 徐建(1978-), 男, 山东省枣庄市人, 博士研究生, 物理化学专业; 刘洪来, 通讯联系人.

准谱(JCPDS 卡 04-0783)一致, 相对应的衍射晶面分别为(111), (200), (220)和(311), 表明所制备的 Ag 具有面心立方结构. 根据此衍射图谱计算得到的晶胞参数 $a=0.40856$ nm, 与标准值 0.40862 nm 相近. 另外, 从该图谱上没有发现其他物质的衍射峰, 说明在此实验条件下得到的产物纯度较高. 此外, 值得注意的是(111)和(200)衍射峰强度之比超过 4.0, 而理论值仅为 2.5, 这可能是由于 Ag 晶体的生长速度在某一晶面增强造成的, 即晶体沿 {111} 晶面的生长速度可能比在其他晶面的生长速度快, 最终得到具有线状结构的 Ag^[6].

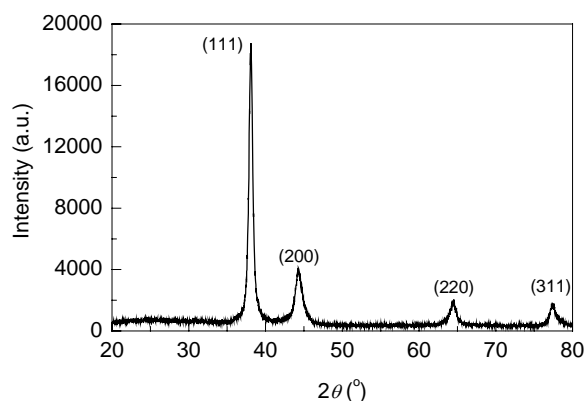


图1 银纳米线的 XRD 衍射谱图

Fig.1 XRD pattern of the as-prepared silver nanowires

图2给出了上述产物的紫外-可见吸收光谱图, 在 351 和 380 nm 处出现了 2 个较明显的吸收峰, 其中 351 nm 处的吸收峰是由银纳米线的纵向(Longitudinal mode)等离子体共振吸收引起的^[6,11], 此峰和本体 Ag 的等离子体共振峰位置相近; 380 nm 处的吸收峰可以归结为银纳

米线的横向(Transverse mode)等离子体共振^[6,11]. 从产物的紫外-可见吸收光谱结果可以判断, 所合成的材料是具有线状结构的 Ag.

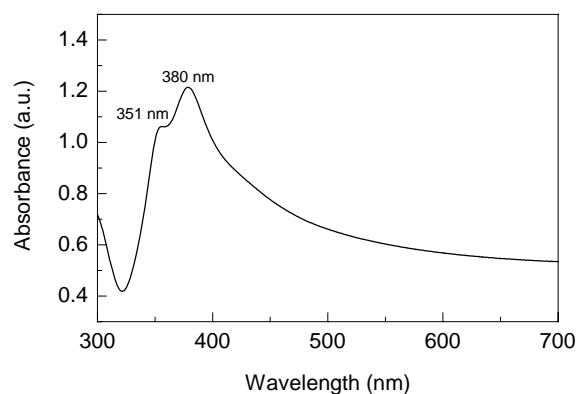


图2 银纳米线的紫外-可见吸收光谱图

Fig.2 UV-visible absorption spectrum of the silver nanowires

3.2 反应时间对产物形貌的影响

图3为反应温度 100°C 时不同反应时间所得产物的 TEM 照片, 从图可以看出, 反应时间对产物的形貌有很大的影响. 反应 0.5 h 后获得的产物多为粒径在 10 nm 左右的非球形纳米颗粒[图 3(a)]; 反应 1 h 后得到长径比较小的银纳米短棒[图 3(b)]; 反应进行到 2 h 后, 银纳米线的长度在 $2\ \mu\text{m}$ 左右[图 3(c)]; 当反应进行到 24 h 后, 银纳米线达到 $50\ \mu\text{m}$ 左右[图 3(d)]. 进一步延长反应时间, 银纳米线的长度随时间变化不大. 这可能是由于此时反应已经进行完全, 从 XRD 图谱中未发现 AgBr 的衍射峰也可以得到验证.

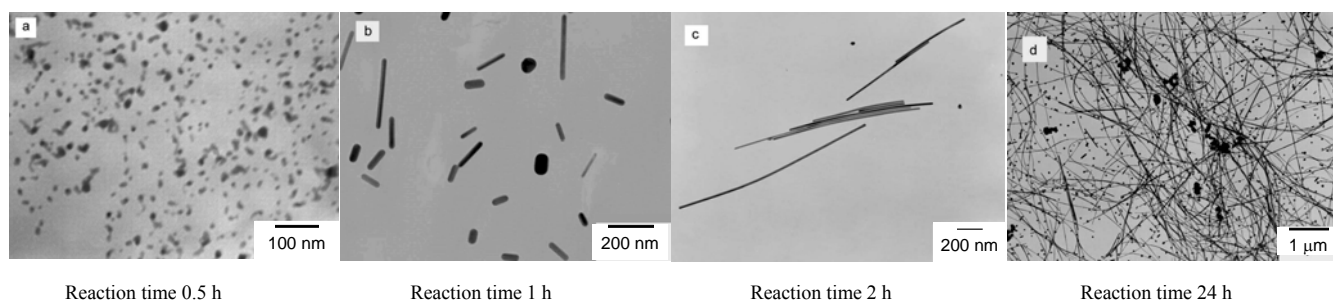


图3 反应温度 100°C 时不同反应时间所得产物的 TEM 照片

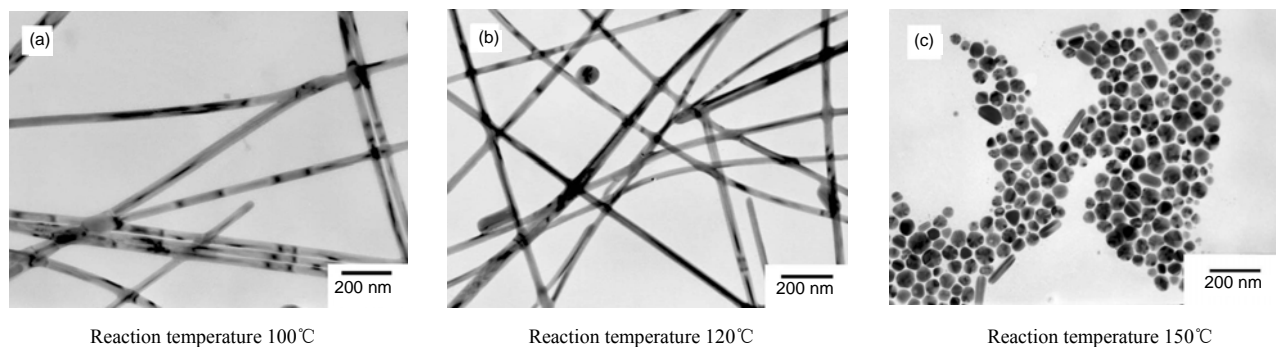
Fig.3 TEM images of the as-prepared samples at 100°C after different periods of reaction time

3.3 反应温度对产物形貌的影响

在不同温度下分别反应 24 h 后产物的 TEM 如图 4 所示. 可以看出, 反应温度对产物形貌也有较大的影响. 在 100 和 120°C 时, 都生成了较高长径比的银纳米线, 而在 150°C 时所得产物则以不规则的颗粒为主.

3.4 反应物种对产物的影响

为了考察 Gemini 表面活性剂 16-3-16 和六次甲基四胺在反应中的作用, 分别在不含 16-3-16 或六次甲基四胺的情况下于 100°C 下反应 24 h, 结果均未得到银纳米线. 在不加 16-3-16 的情况下, 反应得到块状的金



Reaction temperature 100°C

Reaction temperature 120°C

Reaction temperature 150°C

图 4 不同反应温度下反应 24 h 所得产物的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the as-prepared samples at various temperatures for 24 h

Ag(粒径较大, 可达 300~800 nm); 而在不加六次甲基四胺的情况下, 反应只生成了 AgBr, 没有被进一步还原为金属 Ag, 产物的 XRD 谱图如图 5 所示(与 AgBr 的 XRD 标准谱 JCPDS 卡 06-0438 一致). 上述实验说明, 六次甲基四胺在反应体系中起还原剂的作用, Gemini 表面活性剂 16-3-16 在反应过程中对生成银纳米线起决定性的作用.

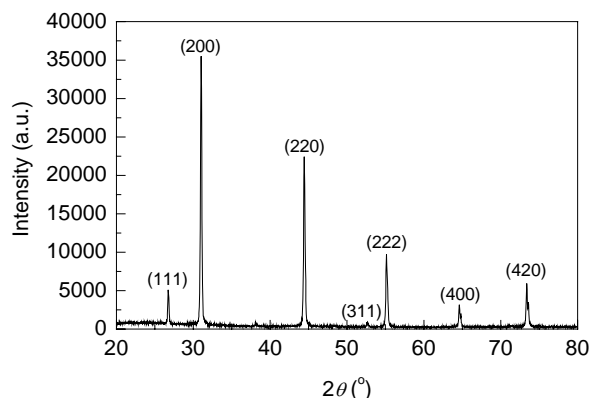


图 5 AgBr 的 XRD 衍射谱图

Fig.5 XRD pattern of the as-prepared silver bromide

基于上述实验结果, 推测 Gemini 表面活性剂 16-3-16 在银纳米线的合成反应中起结构诱导作用和稳定剂的作用^[9], 银纳米线可能的合成机理为: 当 Gemini 表面活性剂 16-3-16 溶液缓慢滴入硝酸银和六次甲基四胺的混合溶液中后, AgNO₃ 中的 Ag⁺与 Gemini 表面活性剂 16-3-16 中的 Br⁻反应生成 AgBr, 并与溶液中存在的 Ag⁺和 Br⁻达到平衡. 反应液移入自压釜并加热到 100 或 120 °C 后, 六次甲基四胺受热分解生成甲醛和氨, 溶液中的 Ag⁺被甲醛还原得到 Ag 纳米颗粒, 这些 Ag 纳米颗粒起到晶核的作用:



同时表面活性剂 16-3-16 分子包覆在新生成的 Ag 纳米颗粒的表面, 起到稳定剂的作用. 随着反应的进行, AgBr 逐步释放出 Ag⁺, 并被甲醛还原成单质 Ag. 由于表面活性剂 16-3-16 分子与 Ag{200}晶面的作用力强于与{111}晶面的作用力^[12], 导致 Ag 在{111}晶面上的沉积速度远远大于其在{200}晶面的沉积速度. 这样, Ag 纳米颗粒在 Gemini 表面活性剂 16-3-16 的诱导和稳定作用下, 沿着{111}晶面不断生长, 最终得到直径较均一、高长径比的纳米线. 实验中, 由于银纳米线生长所需的 Ag 来自 AgBr 解离出的 Ag⁺, 而 AgBr 的 K_{sp} 很小, 因此反应液中 Ag⁺的浓度比较低, 使生成 Ag 的速度也较慢, 溶液的过饱和度比较小, 这有助于银纳米线的各向异性生长. 随着反应温度的升高, 如 150 °C 时, 六次甲基四胺受热分解生成甲醛和氨以及甲醛还原 Ag⁺的速度加快, 溶液的过饱和度较大, 生成的晶核较多, 易于形成 Ag 纳米颗粒; 同时, 温度的升高也使 Gemini 表面活性剂与 Ag 的作用力及其在溶液中的运动速度等发生变化, 导致生成的 Ag 不利于形成线状结构.

4 结论

运用水热合成方法, 以 Gemini 表面活性剂 16-3-16 为结构导向剂和稳定剂, 通过反应生成的 AgBr 解离出的较低浓度的银离子来有效控制体系的反应速度, 制备了直径均一、高长径比的银纳米线. 研究发现, Gemini 表面活性剂是一种很好的结构导向剂和稳定剂, 同时结合水热合成方法, 也为制备其他一维纳米材料提供了一条有效的途径.

参考文献:

- [1] Favier F, Walter E C, Zach M P, et al. Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays [J]. Science, 2001, 293: 2227-2231.
- [2] Braun E, Eichen Y, Sivan U, et al. DNA-templated Assembly and Electrode Attachment of a Conducting Silver Wire [J]. Nature, 1998, 391: 775-778.

- [3] Zhang Y, Wang N, Gao S, et al. A Simple Method to Synthesize Nanowires [J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 3564–3568.
- [4] Lei Y, Zhang L D. Fabrication, Characterization, and Photoluminescence Properties of Highly Ordered TiO₂ Nanowire Arrays [J]. *J. Mater. Res.*, 2001, 16: 1138–1144.
- [5] Wu Y, Yang P. Direct Observation of Vapor–Liquid–Solid Nanowire Growth [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 3165–3166.
- [6] Sun Y, Yin Y, Mayers B, et al. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(vinyl pyrrolidone) [J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 4736–4745.
- [7] Wang Z, Liu J, Chen X, et al. A Simple Hydrothermal Route to Large-scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires [J]. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11: 160–163.
- [8] Zana R. Dimeric and Oligomeric Surfactants Behavior at Interfaces and in Aqueous Solution: A Review [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2002, 97: 205–253.
- [9] Xu J, Han X, Liu H, et al. Synthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles Stabilized by Gemini Surfactant in Reverse Micelles [J]. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2005, 26: 473–476.
- [10] 陈启斌, 韦园红, 施云海, 等. 阳离子型偶联表面活性剂溶液的表面张力和电导率 [J]. *华东理工大学学报*, 2003, 29: 33–37.
- [11] Sun Y, Gates B, Mayers B, et al. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing [J]. *Nano Lett.*, 2002, 2: 165–168.
- [12] Sau T K, Murphy C J. Room Temperature, High-yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 8648–8649.

A Hydrothermal Approach to the Synthesis of Silver Nanowires with High Aspect Ratios

XU Jian, HAN Xia, ZHOU Li-hui, LIU Hong-lai, HU Ying

(Dept. Chem., Lab. Advanced Material, East China Univ. Sci. & Technol., Shanghai 200237, China)

Abstract: Silver nanowires were successfully synthesized by the hydrothermal route using methenamine as reducing agent, in which cationic Gemini surfactant 1,3-bis(cetyldimethylammonium) propane dibromide (16-3-16) was used as structure-directing agent and stabilizer. The obtained silver nanowires were of high aspect ratios, with an average diameter of ~30 nm and length up to 50 μm. The as-prepared silver nanowires were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV–visible absorption spectrum and transmission electron microscope (TEM). The as-prepared silver nanowires had face-centered cubic structure and grew along {111} direction. The effects of various reaction time and temperature on the sample morphology were investigated. With the reaction time prolonging, the length of silver nanowires increased gradually while the diameter changed slightly. Silver nanowires with high aspect ratios were obtained at 100 and 120 °C, but only irregular particles were produced at 150 °C.

Key words: silver nanowires; Gemini surfactant; hydrothermal synthesis; nanostructure