

液相化学法制备矩形银微米线

黎应芬, 甘卫平, 周 健, 鲁志强, 杨 超, 戈田田

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用液相化学法, 以柠檬酸三钠为封端剂、单宁为还原剂和银氨溶液为前驱体制备了矩形银微米线。运用 SEM 和 XRD 对银微米线的表面形貌和晶体结构进行了分析。结果表明: 制备形貌均一的银微米线的最佳温度为 25 ℃, 过高和过低的温度均不利于银微米线的制备; 较低的反应物浓度有利于银微米线的生长, 而且银线的长度随着反应物浓度的降低而增长; 封端剂对银微米线的形貌调控起到重要作用, 通过调节柠檬酸三钠的浓度, 可以使产物从无规则的银颗粒演变成形貌均一的银微米线, 再变成球状颗粒; 通过优化制备工艺可以制备出形貌均一、直径为 0.25~0.6 μm、长度约 20 μm、横截面为矩形的银微米线。

关键词: 银微米线; 液相化学法; 合成

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Synthesis of rectangular silver microwires by solution-phase chemical method

LI Ying-fen, GAN Wei-ping, ZHOU Jian, LU Zhi-qiang, YANG Chao, GE Tian-tian

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Silver microwires were synthesized via a solution-phase chemical reduction method with trisodium citrate as the capping agent, tannin as the reductant and Tollen's reagent as the precursor. The morphology and crystal structure of the products were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. It is found that uniform silver microwires can be obtained at optimum temperature of 25 ℃. Too high and low temperatures are not conducive to the formation of silver wires. A low reactant concentration is favorable for the growth of silver microwires. The length of silver wires increases with the decrease of the reactant concentration. The capping agent plays a key role in determining the shape of product. The silver product with irregular, wire or spherical shape can be obtained by adjusting the concentration of trisodium citrate. Uniform rectangular silver microwires with 0.25–0.6 μm in diameter and 20 μm in length can be obtained by the process optimization.

Key words: silver microwire; solution-phase chemical method; synthesis

一维金属微/纳米晶因其优良的电学、热学、光学和催化性能而成为近年来微纳材料学的研究热点。其中, 银具有极高的导电导热特性, 因此, 银微/纳米线已经被广泛应用于表面增强拉曼光谱、微电子、化学催化及生物传感器等领域^[1-5]。目前, 制备银微/纳米线的方法主要有水热法、模板法、微波法、电化学法及多元醇法等^[3, 6-9]。其中, 多元醇法具有操作简易、

可控性强和产率高等优点而成为制备银线的一种高效方法。其基本原理是以乙二醇为溶剂和还原剂, PVP 为封端剂, 在微量金属盐添加剂的辅助下将硝酸银还原为银纳米线^[3]。陈超华等^[10]以硫化钠为添加剂, 在 160 ℃ 条件下制备了分散性良好、直径均匀的银纳米线; 他们认为, 硫化银可以降低银离子的初始浓度, 并控制银离子的释放速率, 使银在 PVP 的保护下沿着

(100)晶面生长成为银线。俞豪杰等^[1]以氯化铁为添加剂, 在 120 °C 条件下实现银纳米线的可控生长, 其原理是以氯离子控制银离子的还原速率, 亚铁离子消除吸附在银晶核表面的氧, 使银多重孪晶生长成银线。尽管多元醇法能够有效地实现银线的可控制备并形成了较为系统的理论, 但是其原料消耗量大, 对原料纯度要求高, 且需要在高温条件下进行, 从而限制了其推广应用。

本文作者提出一种更为简易的制备银微米线的方法, 在室温、水溶液及不使用金属盐添加剂的条件下, 以柠檬酸三钠为封端剂, 用单宁直接将银氨溶液快速还原为银微米线; 研究制备过程中反应物浓度、封端剂浓度及反应温度对银微米线形貌的影响; 探讨银微米线的生长机理。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料均为分析纯, 硝酸银(AgNO_3)为天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 二水柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为湖南汇虹化学试剂有限公司生产; 单宁($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$)为上海国药化学试剂公司生产; 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为长沙化学试剂厂生产; 去离子水

(H_2O)为实验室自制。

1.2 银微米线的制备

典型的银微米线制备过程如下: 将 0.27 g 硝酸银、0.47 g 二水柠檬酸三钠和一定量氨水溶于去离子水中, 得到体积为 100 mL 的银氨(16 mmol/L)和柠檬酸三钠(16 mmol/L)混合溶液 A; 将 0.3 g 单宁溶于去离子水, 得到 100 mL 单宁(1.76 mmol/L)溶液 B; 将溶液 A 和 B 水浴加热到 25 °C 后, 将溶液 A 快速倒入溶液 B 中, 并持续搅拌 60 min; 所得产物经过滤后用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次, 并最终分散在无水乙醇中。

1.3 银微米线的测试

银微米线的形貌特征分析在 FEI QUANTA-200 扫描电子显微镜上进行; 采用日本理学 D/Max2550VB⁺ 型 X 射线衍射仪(XRD)定性研究银微米线的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

图 1 所示为在不同温度下所制得银微米线的 SEM 像(其他反应条件见 1.2 节)。由图 1 可看出, 当温度为

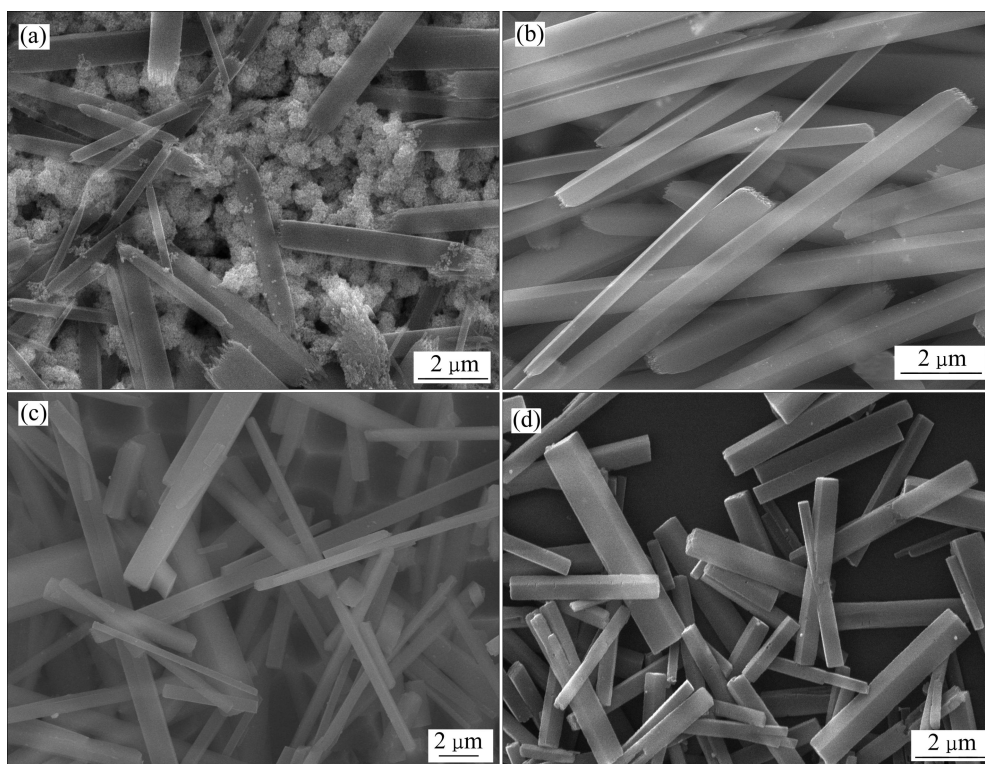


图 1 不同温度下银微米线的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of silver microwires obtained at different temperatures: (a) 10 °C; (b) 25 °C; (c) 45 °C; (d) 60 °C

10 °C 时, 产物为银纳米颗粒和银微米棒的混合物, 无银微米线生成; 当温度为 25 °C 时, 可以得到形貌均一、表面光滑、直径为 0.25~0.6 μm 、长度约为 20 μm 和横截面为矩形的银微米线, 这有别于文献[1, 4-8, 11]中报道的五边形银线; 当温度 45 °C 时, 产物为银微米线、银微米棒和银立方的混合物; 当温度升高至 60 °C 时, 产物逐渐演变成不规则的银微米棒。这是因为提高反应温度不仅可以为化学反应提供能量, 而且对晶体的成核和生长有重要影响^[12]。尽管在 10~60 °C 的温度范围内银氨都可以被单宁还原成银单质, 但是当温度过低时, 银颗粒溶解速率太小, 从而使 Oswald 熟化难以进行^[13], 不利于银线的形成; 而温度过高会使化学反应和成核的速率增大, 晶核数量增加, 晶体生长点变多, 从而使银线演变为银棒和银立方。

2.2 硝酸银浓度的影响

当其他反应条件保持不变时, 硝酸银浓度对产物的影响如图 2 所示。当硝酸银浓度较低时, 可以制备分散性良好、长径比均匀的银微米线(见图 2(a)), 随着

硝酸银浓度的升高, 银线的长度变短, 银线表面出现许多银纳米颗粒, 而且银纳米颗粒从分散状态(见图 2(b))演变成自组装的微米球(见图 2(c)), 这不仅表明银微米线是通过 Oswald 熟化而形成的, 而且说明反应物浓度低有利于银微米线的生长。因为银微/纳米晶体(包括银线、银立方体、银八面体和银三角形)的各向异性生长受到晶体生长动力学控制^[14], 较高的硝酸银浓度导致较大的反应速率, 瞬间生成大量的银原子, 为了降低反应体系的表面自由能, 各向异性生长与各项同性生长发生竞争, 所以银线和银球在高浓度体系中同时出现; 而降低反应物浓度可以放缓氧化还原速率, 有利于银原子通过 Oswald 熟化作用有序地沉积到特定的晶面上, 实现稳定的各向异性生长, 形成均一的银线。

2.3 单宁浓度的影响

与硝酸银的影响类似, 单宁浓度对银微米线的形貌有重要影响, 如图 3 所示, 当单宁浓度较低时, 银微米线的分散性良好, 表面光滑; 但是, 当单宁浓度

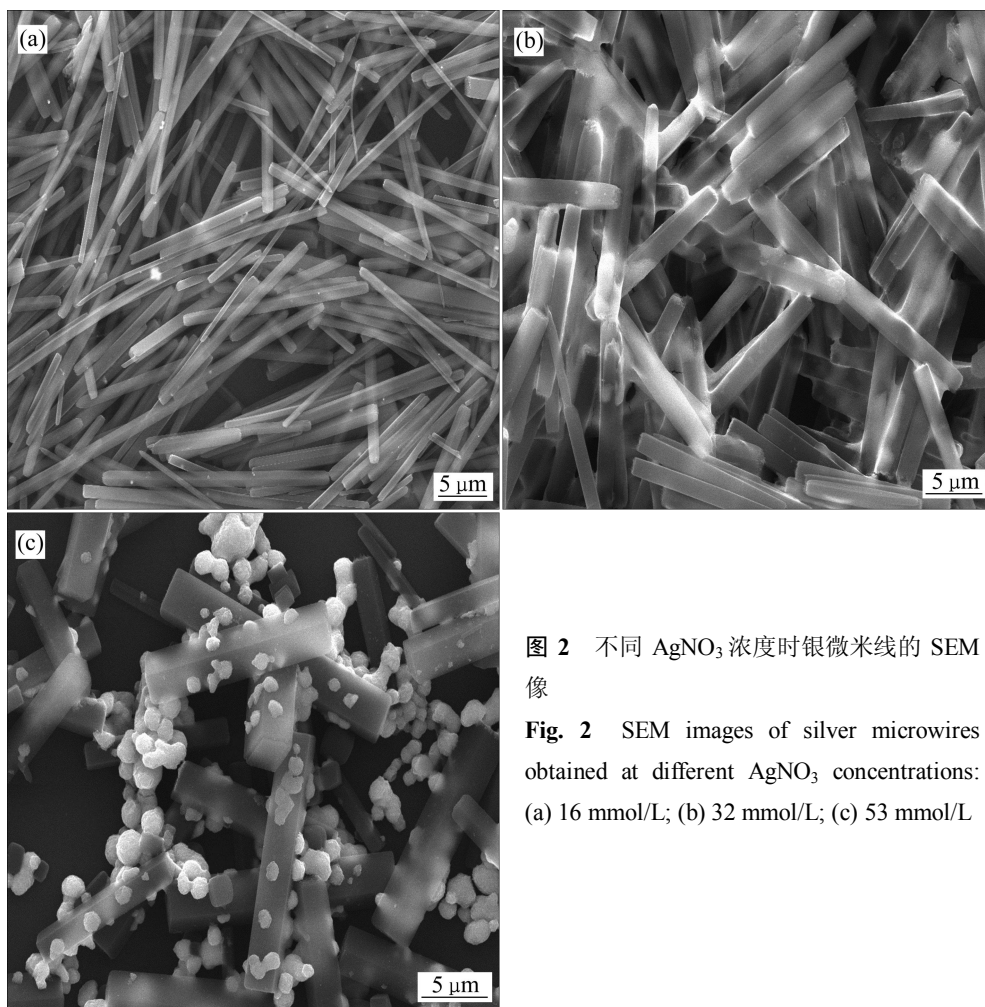


图 2 不同 AgNO_3 浓度时银微米线的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of silver microwires obtained at different AgNO_3 concentrations: (a) 16 mmol/L; (b) 32 mmol/L; (c) 53 mmol/L

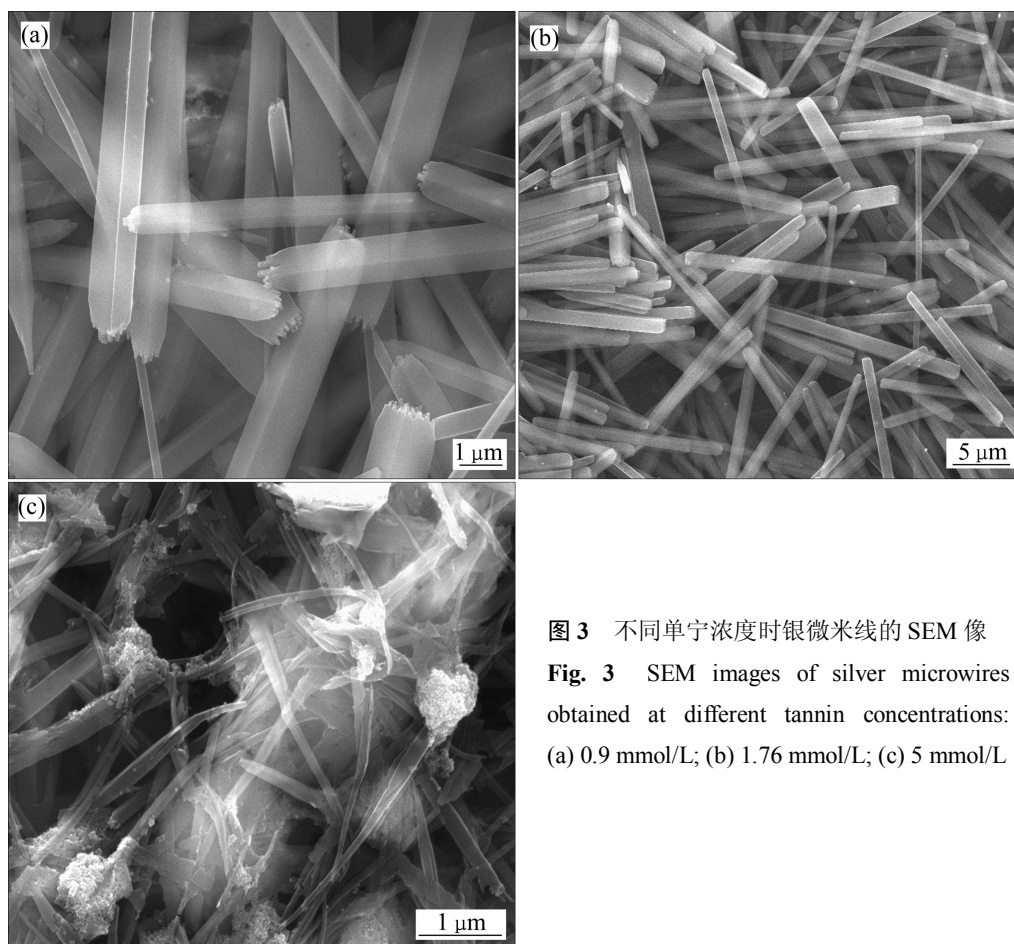


图 3 不同单宁浓度时银微米线的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of silver microwires obtained at different tannin concentrations: (a) 0.9 mmol/L; (b) 1.76 mmol/L; (c) 5 mmol/L

较高时, 只能得到银线和银纳米颗粒的混合物。与硝酸银浓度影响不同的是, 高浓度单宁条件下所制备的银线的直径减小很多(100~220 nm), 且银纳米颗粒的分布状态和银线的形貌都很不规则。尽管单宁在银纳米盘的制备过程中可以同时充当还原剂和封端剂, 但是其仅限于较低的银离子浓度(3 mmol/L)^[15]。另一个原因是, 在本研究中用银氨作为前驱体, 反应生成的氢离子被中和而大大提高了氧化还原反应的速率, 从而使单宁所提供的封端作用和空间位阻效应不足以与之抗衡。这同时也说明单宁对银晶体的各向异性生长所起到的诱导作用不如柠檬酸三钠的诱导作用强。

2.4 柠檬酸三钠浓度的影响

柠檬酸三钠在本研究中主要是起到封端剂的作用, 其对产物的影响如图 4 所示。正如聚乙烯吡咯烷酮、阿拉伯树胶等封端剂一样^[7, 12, 16], 柠檬酸三钠浓度对银线的均一性有重要影响。当柠檬酸三钠浓度为 1.6 mmol/L 时, 所得产物形状都是“草束状”; 当柠檬酸三钠浓度为 8 mmol/L 时, 产物为银棒和不规则状银

颗粒的混合物; 而当柠檬酸三钠浓度升高到 16 mmol/L 时, 则可以得到形貌均一的矩形银微米线; 当柠檬酸三钠浓度为 48 mmol/L 时, 只能得到球形的银颗粒。柠檬酸三钠在银晶面上的选择性吸附对银晶体各向异性生长起到诱导作用, 只有当其充分吸附在特定的晶面上时, 才可以得到形貌均一的银线; 但是当柠檬酸三钠过量时, 将使其在所有银晶面产生同等的吸附效应, 从而使银晶体发生各向同性生长, 得到球状银颗粒^[6]。CHEN 等^[12]在使用 PVP 合成银纳米线的过程也观察到了相似的现象。

2.5 XRD 分析

图 5 所示为优化条件(银氨浓度为 16 mmol/L、单宁浓度为 1.76 mmol/L、柠檬酸三钠浓度为 16 mmol/L、温度为 25 °C、反应时间为 1 h)下所制备的银微米线的 XRD 谱。图 5 中, 2θ 分别为 38.6°、44.3°、64.5° 和 77.6° 的衍射峰, 依次对应面心立方结构银晶体的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面, 其中, (111) 晶面的衍射强度最大, 其计算晶格常数为 4.085, 与标准卡片

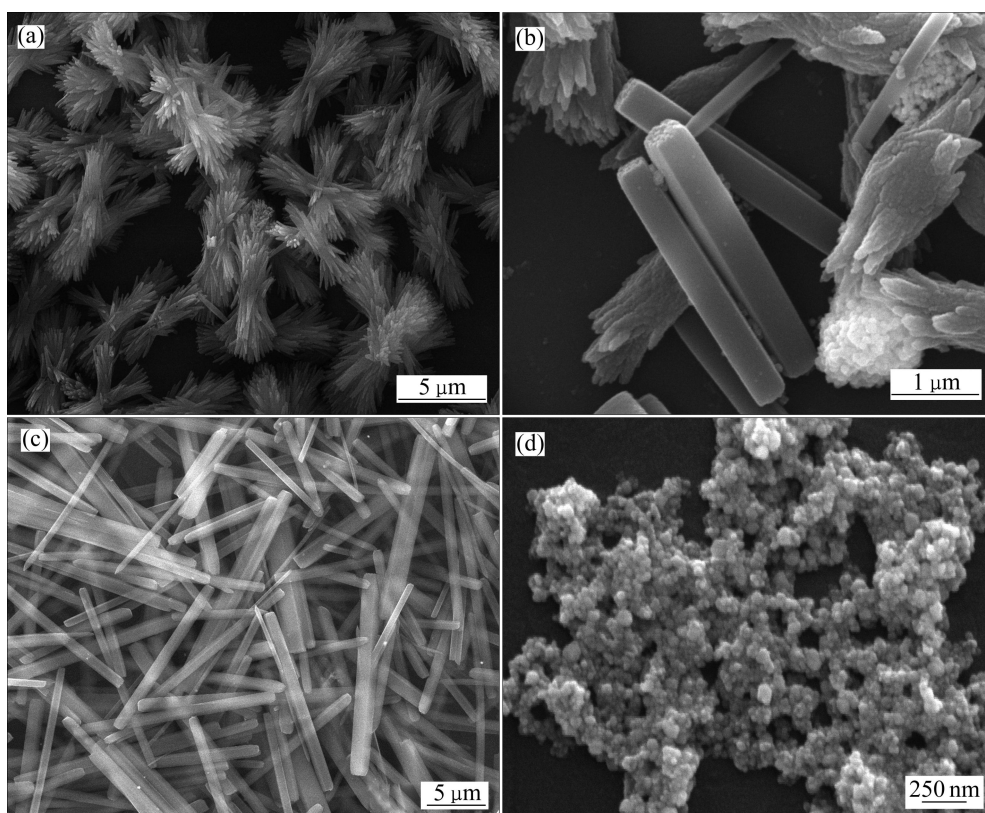


图 4 不同柠檬酸三钠浓度下银微米线的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of silver microwires obtained at different trisodium citrate concentrations: (a) 1.6 mmol/L; (b) 8 mmol/L; (c) 16 mmol/L; (d) 48 mmol/L

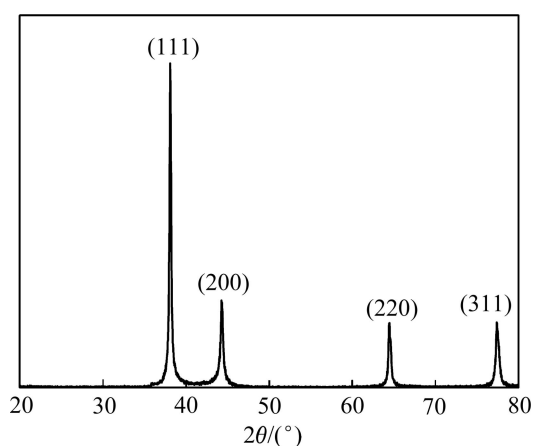


图 5 银微米线的 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of silver microwires

(JCPDS File No. 4-0783)上的数据一致,这说明银微米线富含大量(111)晶面,(111)晶面被柠檬酸根优先吸附。

2.6 反应原理

通过研究银微米线的制备工艺得知,氧化还原反

应速率和分散剂的封端效应对调控银微米线的形貌起到重要作用,其反应机理归结为以下两点:

1) 根据以往的研究结果,较低的反应速率有利于银微/纳米线的生长^[6, 9-10, 12]。在银氨和柠檬酸三钠的混合溶液中,由于银离子与氨和柠檬酸根形成络合物而使银离子被部分屏蔽,因而会降低反应速率;但是,在碱性条件下,由于单宁氧化生成的氢离子会被中和,所以氨的引入会提高反应速率;通过对比前人与本研究的结果可知^[15],反应速率提高的幅度比降低的幅度要大得多。另一方面,在成核过程,银一般容易形成热力学稳定的五重孪晶,在封端剂的钝化作用下形成横截面为五边形的银线,但是 NH_3 具有优良的化学刻蚀作用,在银成核的过程,它能够将五边形的孪生籽晶直接刻蚀为矩形的单晶种子^[14, 17-18];而且氨会降低银的氧化还原电势(从 0.7991 V 降至 0.373 V),并与溶液中的氧气产生协同作用,在晶体生长的过程,使表面自由能较高的银晶面上的银原子被重新氧化为银离子^[19];在柠檬酸根的封端作用下,新生成的银原子通过 Oswald 熟化作用有序地沉积到特定的晶面上,因此,柠檬酸三钠、银氨、单宁和氧气的共同作用促使

矩形银微米线的快速形成。

然而,可能由于随着反应的进行,反应物的浓度降低,而且部分 NH_3 被新生成的 H^+ 所中和,从而使氧化刻蚀作用减弱,银线的直径分布较宽 ($0.25\sim 0.6\ \mu\text{m}$),因此,保持反应过程 NH_3 浓度恒定可能有利于银线尺寸窄分布。

2) 在没有封端剂存在的条件下,银晶体各个低指数晶面的表面自由能的大小顺序为 $\gamma(111)<\gamma(100)<\gamma(110)^{[14, 20]}$;当引入封端剂后,封端剂将选择性地吸附在特定的银晶面上,降低其表面自由能,改变原来表面自由能的排列顺序,使银晶体实现各向异性生长,例如 PVP 会吸附在银晶体的(100)晶面上,而 CTAB 和柠檬酸根会吸附在(111)晶面上;其中柠檬酸三钠是制备银微/纳米晶(如微/纳米线、纳米盘)的优良络合剂和封端剂^[5]。密度泛函理论(DFT)计算结果表明,尽管柠檬酸根可以同时吸附在(111)和(100)银晶面上,但是柠檬酸根与(111)晶面的键合能($57.85\ \text{kJ/mol}$)大于其与(100)晶面的键合能($15.42\ \text{kJ/mol}$),所以,(111)晶面会被柠檬酸根优先吸附而被钝化,从而使银晶体沿着(111)晶面生长^[19]。而从图4得知,通过调节柠檬酸三钠浓度可以产生不同的封端效应,达到调控产物形貌的目的,使产物从不规则的颗粒演变成微米线,再变成球状颗粒。

3 结论

1) 以银氨为前驱体,单宁为还原剂,柠檬酸三钠为封端剂,可以在室温、无金属盐添加剂及水溶液的条件下制备出形貌均一的银微米线。

2) 反应物浓度、温度和柠檬酸三钠浓度对银微米线形貌有重要影响,其反应机理如下:在柠檬酸根对(111)银晶面的封端作用以及氨与氧气的协同氧化作用下,银离子和单宁反应生成的银原子通过 Oswald 熟化作用快速形成银微米线。

3) 通过考察反应参数对产物形貌的影响得到制备银微米线的优化条件如下:银氨浓度 $16\ \text{mmol/L}$,单宁浓度 $1.76\ \text{mmol/L}$,柠檬酸三钠浓度 $16\ \text{mmol/L}$,温度 $25\ ^\circ\text{C}$,反应时间 $1\ \text{h}$ 。

REFERENCES

[1] 王超,贺跃辉,彭超群,刘新利,张泉.一维金属纳米材料的研究进展[J].中国有色金属学报,2012,22(1):128-138.
WANG Chao, HE Yue-hui, PENG Chao-qun, LIU Xin-li,

ZHANG Quan. Research progress of one-dimensional metal nanomaterials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 128-138.

[2] 卢斌,黄欢,陈琴,周强.原位法制备 Ni 纳米线/ SiO_2 复合气凝胶催化剂[J].中国有色金属学报,2011,21(7):1594-1600.
LU Bin, HUANG Huan, CHEN Qin, ZHOU Qiang. Preparation of Ni nanowires/ SiO_2 aerogel catalysts by in-situ method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 21(7): 1594-1600.

[3] YANG X J, BAI J, WANG Y H, JIANG X, HE X Y. Hydrogen peroxide and glucose biosensor based on silver nanowires synthesized by polyol process[J]. Analyst, 2012, 137: 4362-4367.

[4] ALIA S M, DUONG K, LIU T, JENSEN K, YAN Y S. Supportless silver nanowires as oxygen reduction reaction catalysts for hydroxide-exchange membrane fuel cells[J]. Chem Sus Chem, 2012, 5(8): 1619-1624.

[5] 何鑫,陈宁,方健成,张梅,黄俊能,罗坚义.稀 HNO_3 对银纳米线薄膜电极光电性能影响的研究[J].人工晶体学报,2013,42(8):1637-1642.
HE Xin, CHEN Ning, FANG Jian-cheng, ZHANG Mei, HUANG Jun-neng, LUO Jian-yi. Effect of dilute HNO_3 on the photoelectric properties of silver nanowire films electrode[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(8): 1637-1642.

[6] YANG Z Q, QIAN H J, CHEN H Y, ANKER J N. One-pot hydrothermal synthesis of silver nanowires via citrate reduction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 352: 285-291.

[7] 方云,吴梦洁,任月萍,江明.PVP-SDS 软模板引导常温水中相一锅法合成银纳米棒[J].化学学报,2011,69(15):1737-1742.
FANG Yun, WU Men-jie, REN Yue-ping, JIANG Ming. Aqueous synthesis of silver nanorods at normal temperature in one-pot directed by soft templates of PVP-SDS[J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(15): 1737-1742.

[8] CHEN D P, QIAO X L, QIU X L, CHEN J G, JIANG R Z. Convenient, rapid synthesis of silver nanocubes and nanowires via a microwave-assisted polyol method[J]. Nanotechnology, 2010, 21(2): 025607.

[9] PEPPLER K, JANEK J. Template assisted solid state electrochemical growth of silver micro- and nano-wires[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53: 319-323.

[10] 陈超华,易早,谭秀兰,陈家富,吴劼,易有根,唐永建.溶剂热法中 Na_2S 浓度对银纳米线合成的影响[J].功能材料,2014,45(3):3075-3078.
CHEN Chao-hua, YI Zao, TAN Xiu-lan, CHEN Jia-fu, WU Jie, YI You-gen, TANG Yong-jian. The influence of the sodium sulfide on the synthesis of silver nanowires via a solvothermal method[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(3): 3075-3078.

- [11] 俞豪杰, 李晓晓, 王立. 在 NiCl_2 、 MnCl_2 或 FeCl_3 存在下用多元醇法高浓度合成银纳米线[J]. 化工学报, 2013, 64(2): 749–755.
- YU Hao-jie, LI Xiao-xiao, WANG Li. High AgNO_3 concentration synthesis of silver nanowires by polyol method in the presence of NiCl_2 , MnCl_2 or FeCl_3 [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2013, 64(2): 749–755.
- [12] CHEN D P, QIAO X L, QIU X L, CHEN J G, JIANG R Z. Large-scale synthesis of silver nanowires via a solvothermal method[J]. Journal of Materials Science: Material in Electron, 2011, 22: 6–13.
- [13] ZHAI A X, CAI X H, JIANG X Y, FAN G Z. A novel and facile wet-chemical method for synthesis of silver microwires[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 943–948.
- [14] XIA Y N, XIONG Y J, LIM B K, SKRABALAK S E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47: 2–46.
- [15] YI Z, LI X B, XU X B, LUO B C, LUO J S, WU W D, YI Y G. Green, effective chemical route for the synthesis of silver nanoplates in tannic acid aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 392: 131–136.
- [16] FARREL B P, LU L, GIOIA D V. Precipitation of silver/palladium alloy platelets from homogeneous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 376: 62–66.
- [17] NIU W X, XU G B. Crystallographic control of noble metal nanocrystals[J]. Nano Today, 2011, 6: 265–285.
- [18] ZHANG L, NIU W X, XU G B. Synthesis and applications of noble metal nanocrystals with high-energy facets[J]. Nano Today, 2012, 7: 586–605.
- [19] HU H Y, JIAO Z B, WANG T, YE J H, LU G X, BI Y P. Enhanced photocatalytic activity of $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ coaxial hetero-nanowires[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 10612–10616.
- [20] XIA X H, ZENG J, ZHANG Q, MORAN C H, XIA Y N. Recent developments in shape-controlled synthesis of silver nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116: 21647–21656.

(编辑 陈卫萍)