

# 热注入法制备银纳米颗粒及其结构表征

田野, 刘大博, 罗飞, 刘勇, 祁洪飞, 成波, 滕乐金

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘要:** 采用热注入法, 以  $\text{AgNO}_3$  为前驱体、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。利用透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 仪和紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对产物银颗粒的尺寸形貌、晶体结构以及光学性能进行表征, 同时根据 Mie 散射理论对消光谱进行模拟计算。结果表明, 同传统的一步化学还原法相比, 利用热注入法制备的银纳米颗粒粒径分布更加均匀, 分散性更好。所制备的银颗粒呈类球形, 粒度约为 20 nm, 其共振吸收谱线同模拟计算的结果基本符合。

**关键词:** 热注入; 银纳米颗粒; 表面等离子体共振

**中图分类号:** TGI46.3+2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)08-2161-04

作为一种贵金属纳米粒子, 银纳米颗粒由于具有独特的光学、电学和催化特性, 在电子、化工、生物、军工等诸多领域有着广泛的应用价值。又由于银纳米颗粒具有表面等离子体共振效应, 在光伏电池、LED 照明、生物医学检测分析上也有着诱人的应用前景<sup>[1-4]</sup>。

关于银纳米颗粒的制备方法, 目前主要分为物理法、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、光还原法、溶胶-凝胶法、电化学法、超声波化学法、微乳液法等等<sup>[5-8]</sup>。为了使制备的银纳米颗粒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颗粒粒径均一性、分散稳定性。尤其对于小尺寸银纳米颗粒, 由于具有较高的比表面积和化学活性, 利用简单的一步化学还原法很难解决颗粒之间的团聚问题<sup>[9]</sup>。

为了获得均匀粒径、高分散性的银纳米颗粒, 研究者们采取了多种实现途径改进颗粒的化学制备工艺, 如引入多步化学反应、缓和反应速率、以及采用超声或者微波设备进行辅助等<sup>[10-12]</sup>。然而上述方法不仅大大增加了制备周期和成本, 同时也增加了工艺的不可控性。因此, 如果能通过简单的一步化学反应, 得到单分散均匀粒径的银纳米颗粒, 无疑会大幅提高银纳米颗粒的批量化生产能力, 对其工业化应用起到重要推动作用。

热注入法是制备纳米颗粒的一种新型工艺。通过

将前驱体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, 晶粒的生长状态基本保持一致, 从而大幅提高成核的均匀性以及产物的分散性<sup>[13,14]</sup>。同其它化学制备手段相比, 该工艺具有设备简单、反应过程易于控制、生长速率快、分散性好等优势。目前, 利用热注入法已经可以实现多种金属(或化合物)纳米颗粒的制备, 但关于合成银纳米颗粒的相关文献鲜有报道。2011年, T. Hyeon 小组对热注入法合成纳米晶材料的原理进行了详细阐述, 但并未进行银纳米材料制备的细致研究<sup>[15]</sup>。

本研究选择乙二醇为还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂和分散剂, 采用热注入法制备了类球形小尺寸银纳米颗粒。研究表明, 同传统的一步化学还原法制备的银纳米颗粒相比, 该方法获得产物粒径更均匀、分散性更好, 适合工业化生产。

## 1 实验

实验中所用乙二醇、硝酸银、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、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日本 JEM1200EX 型透射电子显微镜, 晶体结构分析采用荷兰 X'Pert PRO 粉末 X 射线衍射仪, 光学性能表征采用美国海洋光学分光光度计。

利用热注入法合成银纳米颗粒的制备工艺如下: 将硝酸银溶于乙二醇中, 充分搅拌至完全溶解, 得到 0.03 g/L 的硝酸银澄清溶液。在 100 mL 三口烧瓶中将

收稿日期: 2015-08-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51302255, 51202232)

作者简介: 田野, 男, 1985 年生, 博士, 北京航空材料研究院, 北京 100095, 电话: 010-62497591, E-mail: timsilab@163.com

4 g PVP 溶于 25 mL 乙二醇溶液中, 快速搅拌, 将溶液加热至 120 °C。向烧瓶中快速注入 5 mL 上述硝酸银溶液, 保温 30 min 后使用冰水降温至常温。用丙酮和乙醇多次离心洗涤后即得到纳米银溶胶, 干燥后可得纳米银颗粒。

为了方便比较, 选择了一步化学还原法合成的银纳米颗粒作为参比样, 其工艺步骤与上述热注入法的合成工艺基本相同, 只是在向烧瓶中注入硝酸银溶液时是采取缓慢注入的方式, 同时烧瓶保持在室温, 当注入硝酸银后再以 1 °C/min 的升温速率加热至 120 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为经热注入法合成的银纳米颗粒的 XRD 图谱。从图中可以看到, 在 38.1°, 44.20°, 64.40° 和 77.40° 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。从图中没有观察到反应物其它杂质的衍射峰, 说明利用热注入法合成的产物为结晶度很高的纯银, 且具有面心立方的晶体结构。这里需要指出的是, 该产物的 XRD 图谱同一步化学还原法合成的银纳米颗粒的 XRD 图谱并没有明显的区别。

### 2.2 TEM 分析

图 2a 和 2b 分别为利用一步化学还原法和热注入法合成的银纳米颗粒的 TEM 照片。从图 2a 可以看到, 利用上述一步化学还原法制备出的银纳米颗粒呈类球形形貌, 颗粒的尺寸主要集中在 20~60 nm 之间, 并且有些颗粒之间已经发生团聚。而采用热注入法制备的类球形银纳米颗粒, 其尺寸基本分布在 20~30 nm, 如图 2b 所示。同传统的一步化学还原法合成的银颗粒

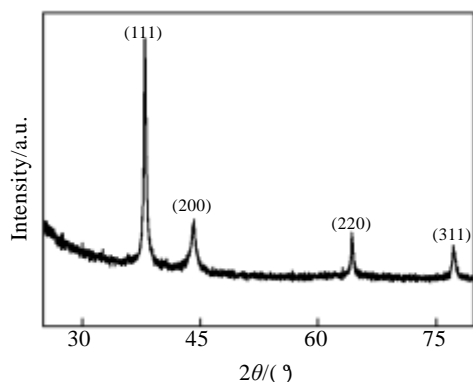


图 1 经热注入法合成的银纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of silver nanoparticles prepared via hot-injection method

进行比较可以发现, 利用热注入法合成的银纳米颗粒的粒径分布更加均匀、分散性更好, 颗粒之间的几乎无团聚。上述实验结果表明, 热注入法作为一种改进的化学还原工艺, 可以显著提高银纳米颗粒产物的分散性和粒径均匀性。

### 2.3 紫外-可见吸收光谱分析

由于银纳米颗粒的产物质量与其表面等离子体共振吸收特性密切相关, 为了进一步证明热注入法工艺的有效性, 对所得样品的紫外-可见吸收光谱进行了测试, 其结果如图 3 所示。从图中可以看出, 热注入法合成的样品及对比样品在 320 nm 左右处均出现了 1 个凹峰, 这应该是由银内部电子自 4d 向 5sp 能级进行带间跃迁时产生能量所致<sup>[16]</sup>。对于热注入法合成的银纳米颗粒, 其银溶液体系只有一个特征吸收峰, 在 406 nm 左右, 对应于银粒子的表面等离子体共振特征吸收。与传统的一步化学还原法制备的样品相比, 其生成的银纳米颗粒对应的共振吸收峰峰位出现了明显的蓝移且半高峰宽明显变窄, 这再次证明了热注入法制备的银纳米颗粒的尺寸较小并且粒径尺寸分布更

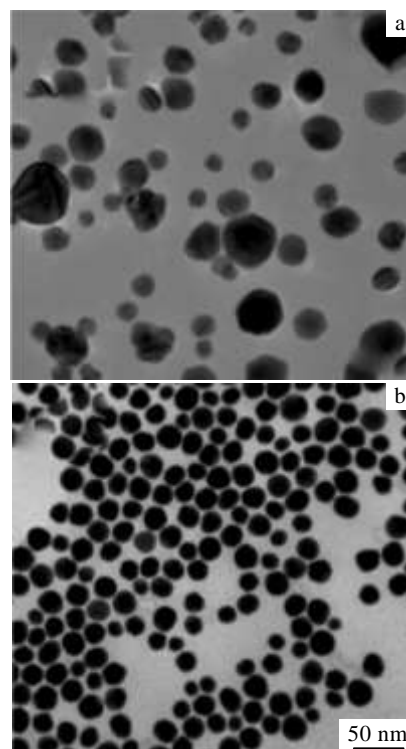


图 2 经一步化学还原法以及热注入法合成的银纳米颗粒的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of silver nanoparticles prepared via one-step reduction method (a) and hot-injection method (b)

加均匀, 此结果与 TEM 分析结果相一致。

### 2.4 Mie 散射理论模拟计算

基于金属自由电子论的 Drude 模型<sup>[17]</sup>和 Mie 散射理论<sup>[18]</sup>, 对所制备的银纳米颗粒的光学吸收特性进行了数值计算分析。TEM 的测试结果表明, 所制备的银纳米颗粒呈现出较规则的球状结构。因此, 可将银纳米颗粒简化成半径为  $R$ , 介电系数为  $\epsilon_1$  的球状结构。根据 Drude 模型, 自由电子金属小颗粒的介电系数是一个频率相关的复函数, 其数学表达式为:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon_r + i\epsilon_i \\ &= \epsilon_b(\omega) - \frac{\omega_p^2/\omega^2}{1+1/\omega^2\tau^2} + i\frac{\omega_p^2/\omega^2}{1+\omega\tau(1+1/\omega^2\tau^2)} \end{aligned} \quad (1)$$

这里  $\epsilon_r$  和  $\epsilon_i$  分别代表复介电系数的实部和虚部;  $\omega$  是与颗粒相互作用的光波频率;  $\epsilon_b$  和  $\omega_p$  分别为块状金属的介电系数和等离子体共振频率;  $\tau$  为电子弛豫时间。由于小颗粒的尺寸限域效应,  $\tau$  可修正为:

$$\tau = \frac{\tau_0 d}{2v_F\tau_0 + d} \quad (2)$$

式中,  $\tau_0$  是块体金属的弛豫时间;  $d$  是颗粒的尺寸;  $v_F$  是费米速度。

根据物质与光的相互作用理论可知, 光波与小颗粒的相互作用包括吸收和散射两部分。其中, 吸收截面  $\sigma_{abs}$  与颗粒的半径和光波波长之比的一次方成比例, 而散射截面  $\sigma_{sca}$  与颗粒的半径和光波波长之比的 4 次方成比例。又由于颗粒的半径远小于光波波长, 所以散射部分的贡献可以忽略, 只讨论吸收部分。当波长为  $\lambda$  的光波与处于介电系数为  $\epsilon_2$  的无限均匀介质中的上述金属纳米颗粒相互作用时, 其光吸收效率  $\eta_{abs}$  为:

$$\eta_{abs} = \frac{8\pi R}{\lambda} \ln\left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}\right) \quad (3)$$

进而可得其光吸收截面  $\sigma_{abs}$  为:

$$\sigma_{abs} = \pi R^2 \eta_{abs} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_{i1} \epsilon_2}{\lambda [(\epsilon_{r1} + 2\epsilon_2)^2 + \epsilon_{i1}^2]} \quad (4)$$

式中  $\epsilon_{1r}$  和  $\epsilon_{1i}$  分别为金属纳米颗粒介电系数的实部和虚部。

根据 P. B. Johnson 的工作计算银纳米颗粒的介电函数<sup>[19]</sup>, 其周围介质给定为无水乙醇(折射率为 1.37)。结合式 (1)、(2) 和 (4), 可以对粒径给定为 20 nm 的银纳米颗粒的吸收截面进行定量计算。图 4 为计算得到的银纳米颗粒的消光光谱。同利用热注入法实验得到的光谱进行对比可以看到, 根据 Mie 散射理论模拟计算出的消光谱与实际测到的谱线基本吻合。相对于计算结果, 实际的吸收峰位略有红移, 这一方面是由于产物颗粒的尺寸有一定的分布范围, 另一方面可能是由颗粒表面残留的 PVP 导致的。

### 2.5 银纳米颗粒的生长机理分析

上述实验现象的形成与热注入法合成银纳米颗粒的制备工艺密切相关, 其银纳米颗粒的生长机理推测如下: 在反应过程中将冷的银前驱体溶液快速的注入到高温溶剂中, 溶液过饱和和浓度瞬间增大, 发生均匀成核, 随着成核的进行, 溶液过饱和和浓度下降, 成核终止, 反应进行晶核生长阶段。此时, 吸附于银晶核表面的 PVP 既控制了反应速度, 又抑制了银粒子之间碰撞, 从而防止银粒子的团聚。同时 PVP 吸附在纳米 Ag 晶核表面后, 使晶核各方面的表面能趋于一致, 从而得到球形银纳米颗粒。由于在此合成工艺过程中, 成核和生长阶段是分离的, 这有利于各银晶粒的生长状态保持基本一致, 从而大大增强了银纳米颗粒的单

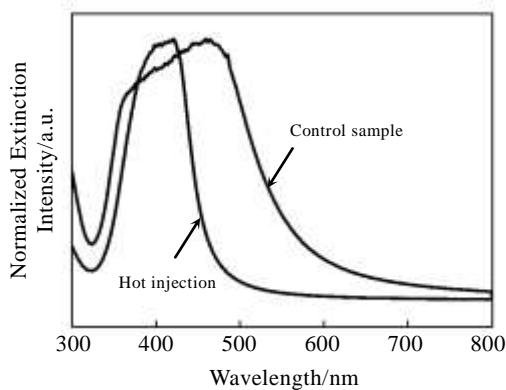


图 3 经一步化学还原法以及热注入法合成的银纳米颗粒的消光光谱

Fig.3 Normalized extinction spectra of silver nanoparticles prepared via one-step reduction method and hot-injection method

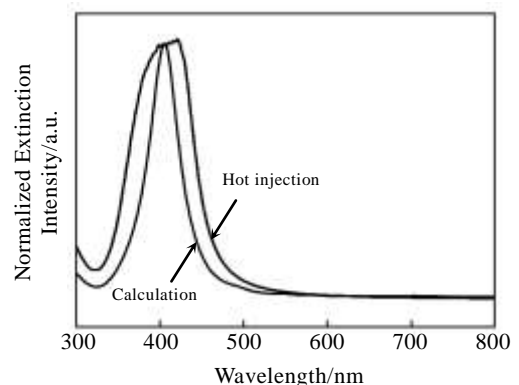


图 4 经模拟计算以及实验合成的银纳米颗粒的消光光谱

Fig.4 Normalized extinction spectra of silver nanoparticles derived via simulation calculation and experimental approach

分散性和粒径均匀性。

### 3 结 论

1) 在 PVP 的保护下, 以乙二醇为还原剂, 采用热注入工艺可以合成出银纳米颗粒。所制备的银颗粒呈类球形, 粒度约为 20 nm。

2) 同传统的一步化学还原法相比, 产物的粒径分布更均匀、分散性更好。该方法为银纳米颗粒的制备提供了一条新的实施途径。

#### 参考文献 References

- [1] Panigrahi S, Praharaj S, Basu S *et al.* *J Phys Chem B*[J], 2006, 110(27): 13 436
- [2] Xu Guangnian(徐光年), Qiao Xueliang(乔学亮), Qiu Xiaolin(邱小林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(9): 1669
- [3] Hiramatsu H, Osterloh F E. *Chem Mater*[J], 2004, 16(13): 2509
- [4] Song Yonghui(宋永辉), Su Ting(苏 婷), Lan Xinzhe(兰新哲) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(3): 503
- [5] Guo Guiquan, Gan Weiping, Luo Jian *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2010, 256: 6683
- [6] Zhu Y, Wang X, Guo W *et al.* *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2010, 17(4): 675
- [7] Zhang Wanzhong(张万忠), Qiao Xueliang(乔学亮), Luo Langli(罗浪里) *et al.* *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2009, 29(3): 789
- [8] Lai Wenzhong(赖文忠), Zhang Wei(赵 威), Li Xingguo(李星国) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(7): 1311
- [9] Zhang Taiwei(张太蔚), Zhang Lu(张 露), Yang Shengchun(杨生春) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1495
- [10] Khanna P K, Singh N, Charan S *et al.* *Materials Chemistry and Physics* [J], 2005, 92: 214
- [11] Li Xiuyan(李秀妍), Shen Jun(沈 军), Du Ai(杜 艾) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 148
- [12] Yang Hui(杨 辉), Yang Gai(杨 改). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(2): 415
- [13] Zhang Laijun, Shen Xingcan, Liang Hong *et al.* *J Phys Chem C* [J], 2010, 114(50): 21 921
- [14] Hsu Wei-Hsiang, Hsiang Hsing, Chang Yu-lun *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2011, 94(9): 3030
- [15] Kwon S G, Hyeon T. *Small*[J], 2011, 7(19): 2685
- [16] Henglein A. *J Phys Chem*[J], 1993, 97(21): 5457
- [17] Neeves A E, Brinboim M H. *J Opt Am B*[J], 1989, 6(4): 787
- [18] Bohren C F. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*[M]. New York: Wiley, 1983: 130
- [19] Johnson P B, Christy R W. *Phys Rev B: Condens Matter*[J], 1972, 6(12): 4370

## Synthesis of Nano-Silver Powder by Hot-Injection Method and Its Structure Characterization

Tian Ye, Liu Dabo, Luo Fei, Liu Yong, Qi Hongfei, Cheng Bo, Teng Lejin  
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract:** Silver nanoparticles have been synthesized by the reduction of AgNO<sub>3</sub> with polyvinyl pyrrolidone as a surfactant and ethylene glycol as a reducing agent through a hot-injection method. The size distribution, morphology, structure and optical properties of particles have been characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometer (XRD) and UV/Visible absorption spectrophotometry. And the absorption spectra were investigated by Mie theory. Results indicate that comparing to the traditional one-step reduction routes, the silver nanoparticles, derived from the hot-injection method, possess better dispersion and more uniform size distribution. TEM images show that the morphology of the nano-silver particles is spheroidal, with an average diameter of 20 nm, and the experimental observations are basically consistent with the numerical analyses.

**Key words:** hot-injection method; silver nanoparticles; surface plasmon resonance

Corresponding author: Tian Ye, Ph. D., Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62497591, E-mail: timsilab@163.com