

一种链状多面体银-硫化银复合纳米结构的制备

丁瑞强¹, 曹如水², 晏何进², 李美成^{1*}

(1. 华北电力大学 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206;
2. 华北电力大学 可再生能源学院, 北京 102206)

摘要:以银纳米线与单质硫为反应物, DMF 为反应溶剂, 在室温条件下, 通过自发的化学反应制备一种具有独特的链状多面体结构的银-硫化银复合纳米复合物。这种多面体链状结构是以银纳米线为核心, 多面体硫化银生长在其表面。根据不同反应时间产物的结构特点研究了该结构的生长过程。利用 SEM、TEM、XRD 对不同反应 01 时间产物的形貌特征及物相结构进行表征, 结果表明, 该复合结构具有良好的结晶性和独特的链状多面体结构。

关键词:银-硫化银; 银纳米线; 复合结构; 生长过程

中图分类号: O61

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0127-03

Synthesis of a chain polyhedron Ag-Ag₂S nano-compound structure

DING Rui-qiang¹, CAO Ru-shui², YAN He-jin², LI Mei-cheng^{1*}

(1. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;
2. School of renewable energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: A chain polyhedron Ag-Ag₂S nano-compound structure is synthesized with Ag nanowires and sulfur in DMF solvent at room temperature. The characteristic of this nano-compound structure was Ag nanowires as the core and polyhedron Ag₂S as the outer wall. The growth process of this chain polyhedron nano-compound is studied through different reaction time. The phase, size and morphology of the nano-compound are characterized by SEM, TEM and XRD. The research results show that the nano-compound exhibit novel chain polyhedron structure and good crystallinity.

Key words: Ag-Ag₂S; Ag nanowires; compound structure; growth process

近几年来,由2种或者多种功能型纳米结构合成的复合纳米结构引起了很多研究学者的兴趣^[1-3]。这种复合的纳米结构不但具有独特的结构,并且许多物理、化学的性质都发生了很大的改变,而这些改变往往会极大地提高复合结构纳米材料的性能^[4]。因此,构建具有良好性能的复合结构的纳米材料是一种有效开发新型纳米材料的手段。

在复合结构纳米材料的研究过程中,贵金属半导体复合体系由于具有良好的光学、电学、磁学、光催化等性质而显得尤为重要^[5],如 Au-ZnO^[6]、Au-Cu₂S^[7]、Au-Ag₂S^[8-9]。这些贵金属半导体复合体系中关于 Ag-Ag₂S 复合纳米结构的文献报道很少。从已报道的文献中可以发现,该复合结构具有良好的物理化学性能,但目前报道的模板剂法、水热法、

微波法等^[10-13]等合成方法比较复杂且条件要求苛刻。所以,如何利用简便、有效的方法构建 Ag-Ag₂S 复合纳米结构是一项很有意义的研究工作。

笔者介绍了一种简单可控的制备银-硫化银复合结构的方法。在室温条件下,利用搅拌、静置的方法制备出了一种独特的链状多面体的银-硫化银复合纳米结构。通过 SEM、TEM、XRD、元素分析等手段对该复合结构进行了分析,同时考察了不同反应时间对复合结构的影响。

1 实验

1.1 实验方法

首先制备反应所需要的硫化银纳米线。在常温下,以 AgNO₃、EG、Na₂S 和 PVP 为原料。配制 20 mL 浓度为 3 mol/L 的 Na₂S 的 EG 溶液,然后称取量质

收稿日期: 2015-01-27

基金项目: 国家自然科学基金(91333122, 51402106, 51372082, 51172069, 50972032, 61204064); 教育部博士点基金(20110036110006, 20120036120006); 中央高校基础业务费(2014XS52)

作者简介: 丁瑞强(1984-), 男, 博士, 研究方向为新能源材料制备与应用, rqing1011@163.com; 李美成(1973-), 男, 博士, 教授, 主要从事新能源材料与器件的研究, mcli@ncepu.edu.cn。

量为 0.2 g 的 PVP 溶于上述溶液中,用玻璃棒搅拌将 PVP 大致溶解,然后利用磁力搅拌器搅拌直至完全溶解;同时配制 20 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 AgNO_3 的 EG 溶液,用磁力搅拌器搅拌至充分溶解后,加入到已分散均匀的 $\text{Na}_2\text{S}/\text{PVP}/\text{EG}$ 溶液中。倒入 50 mL 的聚四氟乙烯反应釜内胆中,拧紧后放入烘箱,150℃ 保持 3 h。反应结束后,离心清洗产物,得到非常均一的银纳米线,如图 1a 所示。称取已合成的银纳米线 0.1 g,放入 100 mL 的烧杯中,加入 20 mL DMF,磁力搅拌;然后称取 0.1 g 单质硫加入到烧杯中,继续搅拌 30 min,然后停止搅拌,用封口膜封住烧杯口,静置 2 h。待反应结束后,去除母液,用无水乙醇洗涤产物 3 次,50℃ 烘干后,得到黑色产物,保存在干燥器内备用。化学反应方程式为:



1.2 表征方法

链状多面体银-硫化银复合纳米结构的物相用 D8 Focus X 型 X 射线衍射仪进行表征;复合结构的尺寸和形貌由 FEI Quanta 200F 型 SEM 和 FEI F20 TEM 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 SEM 结果分析

银纳米线的 SEM 图如图 1 所示。

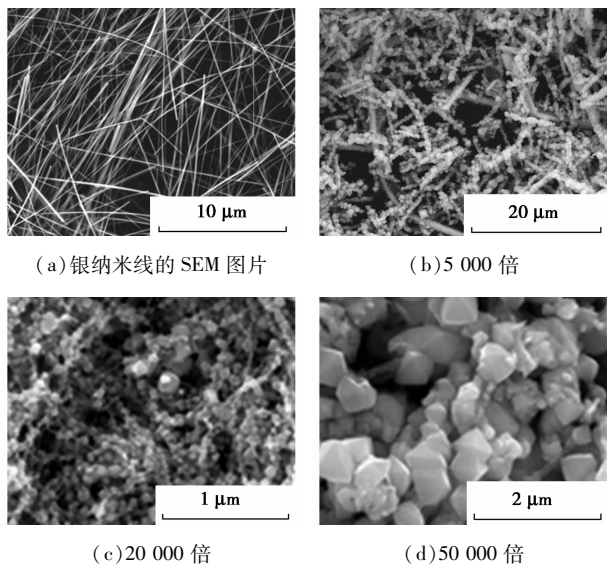


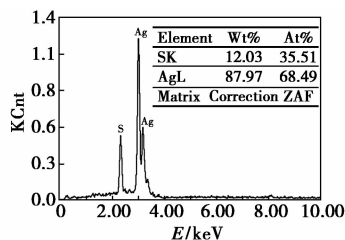
图 1 纳米线的 SEM 图

从图 2(a)可以看出,合成的银纳米线非常均一,平均长度和宽度分别约为 25 μm 和 130 nm 左

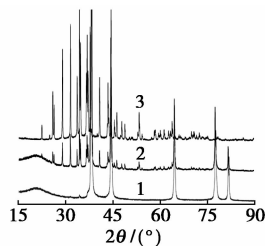
右。从图 2(b)可以看出,合成银纳米线的复合结构同样非常均一,其平均长度和宽度分别约为 27 μm 和 300 nm 左右。而且可以明显的看出该复合结构是由多面体组成的一种链状结构。从图 1(c)可以看出,部分未完全被多面体包住的地方还可以看出银纳米线的形貌。所以该链状复合结构是以银纳米线为核心,多面体硫化银包裹在银纳米线的外面的特殊结构,而且这些包裹在银纳米线外面的硫化银多面体几乎都是规则的八面体结构(如图 1(d)所示)。

2.2 元素分析及 XRD 图谱分析

复合结构的元素分析和 XRD 分析如图 2 所示。



(a) 元素分析



(b) XRD 分析

图 2 复合结构的元素分析和 XRD 分析

从图 2(a)可以看出,该复合物只有银和硫 2 种元素,这说明利用该方法合成的产物非常纯,合成过程不会引入其他杂质。从图 2(b)可以看出,复合结构同时具备银纳米线和硫化银的特征衍射峰,而且相应的衍射峰的位置也完全匹配,同时该复合结构的衍射峰比较尖锐,充分说明该方法合成的复合物不但纯度高而且具有良好的结晶性。

2.3 反应时间对复合纳米结构的影响

反应时间对复合纳米结构的影响如图 3 所示。

从图 3 可以看出,当反应时间较短(10 min),银纳米线的外面包裹的硫化银不致密,而且没有完全形成多面体结构,只是一些小的突起长在银纳米线的表面,而且银线的形貌也可以比较明显观察到。随着反应时间的延长(20 min),银纳米线完全被硫化银包裹,虽然包裹的硫化银几乎形成了多面体结构,但部分多面体较小,仍然可以看出银纳米线的轮

注:(b)~(d)为不同放大倍率下银-硫化银复合结构的 SEM 图片。

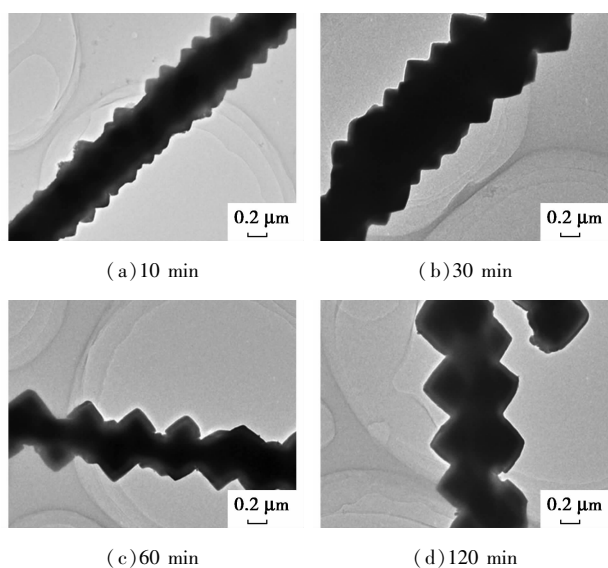


图 3 不同反应时间的复合结构的 TEM 图片

廓。继续延长反应时间(60 min 和 120 min),包裹的硫化银的多面体的尺寸变大,而且比较整齐和规则,银纳米线完全被包裹。这说明随着反应时间的进行,银纳米线被多面体硫化银包裹的越来越厚,最后形成一条由银纳米线为核,多面体硫化银为包裹层的链状纳米复合结构。从以上的 TEM 结果可以看出,随着反应时间的进行,该复合结构存在着一个硫化银逐渐在银纳米线表面生长的过程,从开始小的突起到最后生长成多面体结构包裹在银纳米线表面。所以,反应时间的长短直接影响到硫化银包裹层的形貌和厚度,从而进一步影响该复合纳米结构的银与硫化银所占的比例。

3 结论

以银纳米线和单质硫为反应物,常温下的化学反应能够在银纳米线的表面包裹一层多面体形状的硫化银,形成链状多面体结构的银-硫化银纳米复合结构。该方法合成的复合结构不仅很具有高的纯度,而且有很好的结晶性。在该复合结构形成的过程中,反应时间的长短直接影响到硫化银包裹层的形貌、厚度以及银、硫 2 种元素在复合物中所占的比例。随着反应时间的进行,硫化银在银纳米线表面的缓慢生长,由小的突起最后长成多面体结构覆盖

在银纳米线表面。该方法为复合纳米结构的制备提供了一种简单有效的手段。

参考文献

- [1] Mokari T, Rothenberg E, Popov I, *et al.* Selective growth of metal tips onto semiconductor quantum rods and tetrapods[J]. *Science*, 2004, 304, 1787 - 1790.
- [2] He X B, Gao L A, Yang S W, *et al.* Growth-regime-controlled synthesis of CdS-Bi₂S₃ and Bi₂S₃ nanocrystals during the dissolution-recrystallization processes[J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, 12, 3413 - 3418.
- [3] Habas S E, Lee H, Radmilovic V, *et al.* Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth[J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 692 - 697.
- [4] Yi L X, Tang A W, Niu M, *et al.* Synthesis and self-assembly of CuI₂-ZnS heterostructured nanorods[J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, 12, 4124 - 4130.
- [5] Wang C, Xu C J, Zeng H. Recent progress in syntheses and applications of dumbbell-like nanoparticles[J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 3045 - 3052.
- [6] Zhang J T, Tang Y, Lee K, *et al.* Growth of hybrid core-shell nanostructures with large lattice mismatches[J]. *Science*, 2010, 327: 1634 - 1638.
- [7] Li P, Wei Z, Wu T, *et al.* Au-ZnO hybrid nanopyrramids and their photocatalytic properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 5660 - 5663.
- [8] Shen S L, Tang Z H, Liu Q, *et al.* Precisely controlled growth of heterostructured nanocrystals via a dissolution-attachment process[J]. *Inorg Chem*, 2010, 49: 7799 - 7807.
- [9] Yang J, Ying J Y. Room-temperature synthesis of nanocrystalline Ag₂S and its nanocomposites with gold[J]. *Chem Commun*, 2009, 22: 3187 - 3189.
- [10] Yang J, Ying J Y. Diffusion of gold from the inner core to the surface of Ag₂S nanocrystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 2114 - 2115.
- [11] Pang M L, Hu J Y, Zeng H C. Synthesis, morphological control, and antibacterial properties of hollow/solid Ag₂S/Ag heterodimers[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10771 - 10785.
- [12] Jiang F R, Tian Q W, Tang M H, *et al.* One-pot synthesis of large-scaled Janus Ag-Ag₂S nanoparticles and their photocatalytic properties[J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13: 7189 - 7193.
- [13] Yang W L, Zhang L, Hu Y, *et al.* Microwave-assisted synthesis of porous Ag₂S-Ag hybrid nanotubes with high visible-light photocatalytic activity[J]. *Angew Chem*, 2012, 124: 11669 - 11672. ■