

Ag/C 同轴纳米电缆的制备

宋旭春¹ 杨 娥¹ 郑遗凡^{*2} 马 荣¹ 林 晶¹ 陈 林¹

(¹ 福建师范大学化学系, 福州 350007)

(² 浙江工业大学分析测试中心, 杭州 310014)

摘要: 采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)辅助水热法合成了 Ag/C 同轴纳米电缆,并用 SEM、TEM、XRD 和 EDS 对产物进行了表征。结果表明,产物为长达数十微米,内核直径 80~100 nm,壳厚约 100 nm 的纳米电缆。初步探讨了 Ag/C 同轴纳米电缆的生长机制。

关键词: 水热; Ag; 纳米电缆

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0225-04

Fabrication of Ag/C Coaxial Nanocables

SONG Xu-Chun¹ YANG E¹ ZHENG Yi-Fan^{*2} MA Rong¹ LIN JING¹ CHEN Lin¹

(¹ Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

(² Analysis and Testing Center, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract: Ag/C coaxial nanocables were fabricated by a hydrothermal method in the presence of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The as-synthesized Ag/C coaxial nanocables were characterized by SEM, TEM, XRD and EDS. The results show that products are coaxial nanocables with lengths of several tens microns, core about 80~100 nm in diameter, and a surrounding sheath about 100 nm in thickness. The formation process of Ag/C coaxial nanocables was proposed.

Key words: hydrothermal; Ag; nanocables

0 引 言

近年来,同轴纳米电缆以其特殊的核/壳结构、性能及在纳米器件方面的潜在应用,受到了广泛关注^[1-6]。同轴纳米电缆的内核通常为半导体或金属纳米线,外部包覆异质纳米壳体,外部壳体和内核共轴。同轴纳米电缆因其核/壳结构的特殊性而显示出一些新奇的性能,可作为高密度集成元件之间的连接线、超级电容器、微型工具和微型机器人的部件。探索制备高纯度、高产量和直径分布窄的同轴纳米电缆一直是人们关注的焦点。目前,同轴纳米电缆的制备方法主要有模板法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、激光烧蚀

法^[9]、化学气相沉积法^[10]和水热法^[11]等。其中水热法与其它合成法相比,因其操作简单、组成可控等优点,为人们广泛采用。最近,Ag 纳米电缆的相关研究成为人们关注的焦点。Wang 等^[12]通过聚乙二醇(PEG)辅助水热合成了具有柔韧性的 Ag/C 纳米电缆;Yin 等^[13]采用溶胶-凝胶方法制备了 Ag/SiO₂ 纳米电缆,该纳米电缆长达数十微米;Luo 等^[14]用水热法制得带有十字交叉结构的 Ag/PVA 同轴纳米电缆。本工作采用简单水热方法,在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的辅助作用下制备了 Ag/C 同轴纳米电缆,并通过 TEM、SEM、XRD 和 EDS 等手段对产物进行了表征,初步探讨了 Ag/C 同轴纳米电

收稿日期:2007-09-21。收修改稿日期:2007-12-21。

福建省自然科学基金(No.2006J0153, E0610006)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhengyf1@163.com

第一作者:宋旭春,男,35岁,副教授;研究方向:无机纳米材料。

缆的生长机制。

1 实验部分

1.1 Ag/C 同轴纳米电缆的合成

称取 4 g 葡萄糖和 1 g CTAB 溶于 25 mL 去离子水中,在搅拌的情况下,滴加 AgNO_3 溶液(0.02 g AgNO_3 溶于 10 mL 水),立即有淡黄色 AgBr 沉淀生成。然后将上述混合物放入聚四氟乙烯衬里的水热反应釜(容积为 50 mL),加去离子水至高压釜体积 90%,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下水热反应 24 h,自然冷却至室温。将反应产物(沉淀)用去离子水充分洗涤,再用乙醇洗涤,过滤,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下脱水干燥,得到的产物即 Ag/C 同轴纳米电缆。

1.2 分析与表征

利用 Thermo ARL X'TRA X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)分析,采用 Cu 阳极靶,靶电压 45 kV,靶电流 40 mA,步进扫描,步长 0.02° ,步扫时间为 2 s。该仪器采用 Peltier 固体探测器,能量窗口范围 1.72~1.94 V,覆盖 Cu $K\alpha_1$ 波长范围($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)。利用 HitachiS-4700 II 场发射扫描电镜(SEM, 25 kV)和透射电镜(TEM, JEM200CX)观察其形貌。用 Thermo Noran VANTAG-ESI 能谱仪(EDS, 25 kV)对产物成分进行分析。

2 结果与讨论

图 1 所示为 CTAB 辅助条件下 150 $^{\circ}\text{C}$ 水热反应 24 h 制得的 Ag/C 同轴纳米电缆的 XRD 图。XRD 图中,Ag/C 同轴纳米电缆的所有衍射峰都可以标定为面心立方晶系 Ag,空间群为 $Fm\bar{3}m(225)$,晶胞参数为 $a=0.408 \text{ nm}$,与 PDF 卡片 04-0783 一致。Ag/C 同轴纳米电缆的 XRD 图没有显示与碳相关的衍射峰,

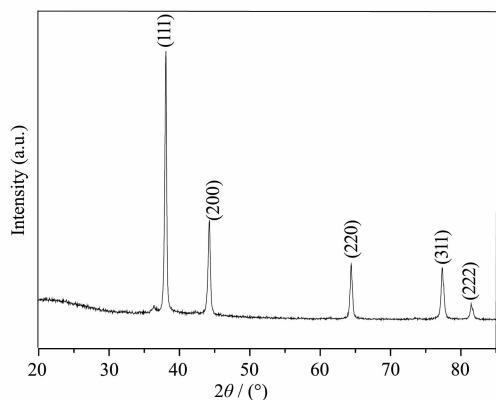


图 1 Ag/C 同轴纳米电缆的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Ag/C coaxial nanocables

表明碳以无定形相存在。

图 2 给出了 Ag/C 同轴纳米电缆的 SEM 和 TEM 照片。从图 2a 可以看出,Ag/C 同轴纳米电缆直径在 200~300 nm,长度达数十微米以上,同时可观察到 Ag/C 纳米电缆呈现不同程度的弯曲状。图 2b 是 Ag/C 纳米电缆的 TEM 照片,可以方便地通过颜色深浅来观察纳米电缆的核/壳结构。图中颜色深的部分对应于 Ag 纳米线核,Ag 纳米线直径在 80~100 nm 之间,Ag 纳米线核外部浅色的部分是无定形碳壳,碳壳厚度大约 100 nm 左右。图 3 是采用 SEM 自带的能

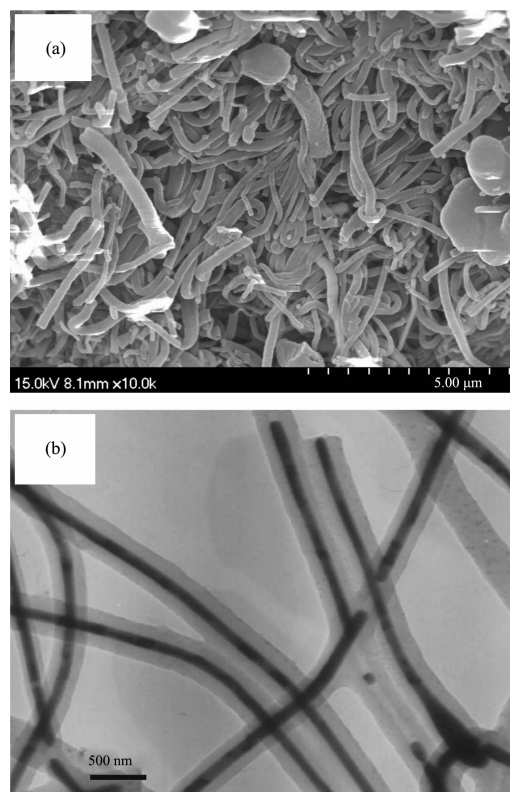


图 2 Ag/C 同轴纳米电缆的(a)SEM 和(b)TEM 照片

Fig.2 (a) SEM and (b) TEM images of Ag/C coaxial nanocables

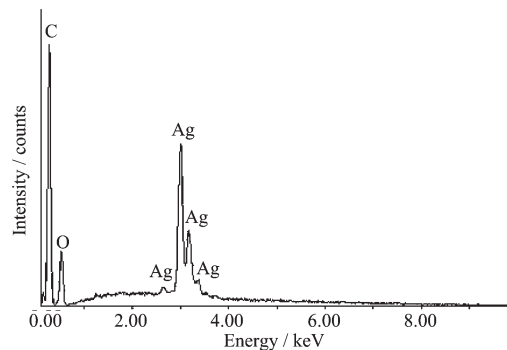


图 3 Ag/C 同轴纳米电缆的 EDS 谱图

Fig.3 EDS spectrum of Ag/C coaxial nanocables

谱仪对 Ag/C 纳米电缆进行成分分析的 EDS 谱图。从谱图上可见,合成的 Ag/C 纳米电缆包含我们预期的化学组份(Ag、C)。EDS 谱图中的 O 元素峰是葡萄糖碳化不完全残留的含 O 官能团,通过仪器自带软件对其含量进行分析,碳氧含量原子比约为 9:1,这与文献^[15]报道的 C/SiO₂ 纳米电缆中碳壳成分相类似。

在不同的反应时间取出样品,对产物进行 XRD、EDS、SEM 和 TEM 分析,通过分析不同反应时间下制备的样品的物相、成分和形貌来研究 Ag/C 同轴纳米电缆的生长机制。图 4 显示了不同反应时间(6、12、18、24 h)产物的 XRD 图。由图 4a 可见,水热反应 6 h,产物的衍射峰主要是 AgBr,归属于 Ag 的衍射峰非常弱,表明此时仅有少量金属 Ag 生成。随着水热反应时间的延长,属于 AgBr 的衍射峰逐渐减弱,归属于 Ag 的衍射峰相应增加,当水热反应延长至 24 h 后,产物为纯的面心立方晶系 Ag。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是一个阳离子表面活性剂,在我们的反应体系中充当了一个双重角色。其阴离子 Br⁻起到一个反应试剂的角色,Br⁻与 AgNO₃ 中 Ag⁺ 反应生成 AgBr 沉淀;而 CTAB 的阳离子(表面活性成分)在体系中起到导向生长作用,其促进了 AgBr 纳米线的生成。图 5 是水热反应 6 h 产物的 SEM 和 TEM 照片。由图 5a 可见,反应 6 h 后产物的形貌为纤维状,这与 Ag/C 同轴纳米电缆的形貌基本相同。TEM 分析结果显示此刻产物已经是具有核/壳结构的同轴纳米电缆(图 5b),与 Ag/C 同轴纳米电缆的 TEM 比较,可以发现,此时的碳壳较 Ag/C 同轴纳米电缆的碳壳薄。图 6 是对水热 6 h 所得产物进行成

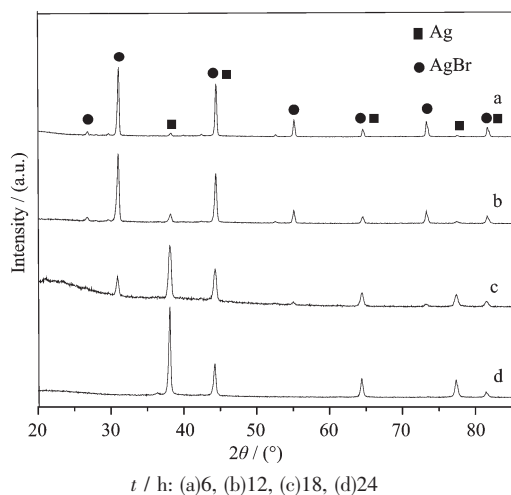


图 4 不同反应时间合成产物的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the samples synthesized at different reaction time

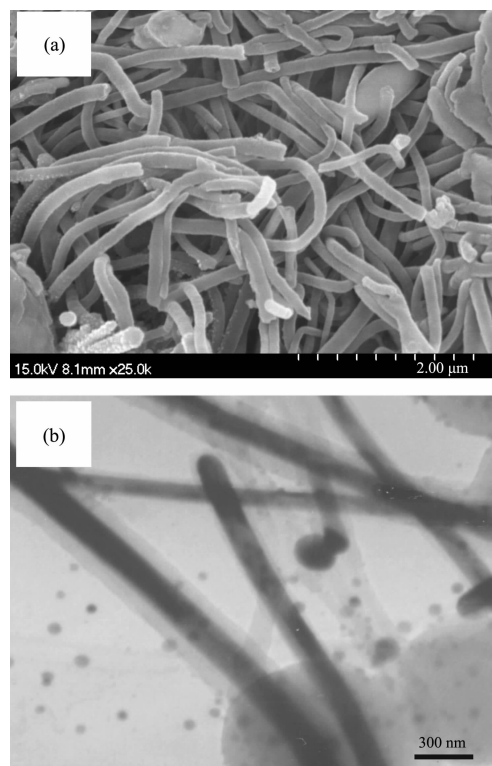


图 5 在 150 °C 水热 6 h 获得产物的
(a)SEM 和 (b)TEM 照片

Fig.5 (a) SEM and (b) TEM images of the samples synthesized at 150 °C for 6 h

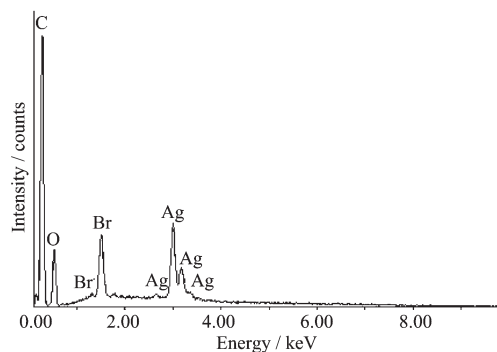
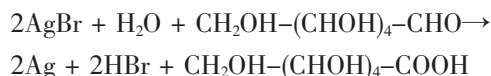


图 6 在 150 °C 水热 6 h 获得产物的 EDS 谱图

Fig.6 EDS spectrum of the sample synthesized at 150 °C for 6 h

分分析的 EDS 谱图。从谱图上可见,合成的产物包含的主要化学组分为 Ag、Br、C。结合前述 XRD、SEM 和 TEM 分析可知,此时生成的核/壳结构产物主要是核为 AgBr,壳为无定形碳的纳米电缆。根据上述实验结果,Ag/C 同轴纳米电缆的形成机制可能经过如下过程:首先,在体系中 AgBr 纳米线最先形成;随着水热反应时间的持续,葡萄糖碳化并形成无定形碳,并且无定形碳包覆在最先形成的 AgBr 纳

米线的表面形成 AgBr/C 核壳结构;与此同时,AgBr 纳米线在无定形碳封闭的类似纳米反应器中与葡萄糖反应逐渐还原分解形成金属 Ag 纳米线,最终 Ag/C 同轴纳米电缆形成。其反应方程式如下:



3 结 论

在表面活性剂 CTAB 的辅助作用下,以葡萄糖为碳源,采用水热方法制备了 Ag/C 同轴纳米电缆。分析结果表明,产物为长达数十微米,内核直径 80~100 nm,壳厚约 100 nm 的纳米电缆。Ag/C 同轴纳米电缆可能的形成机制包含 3 个步骤:(1) 在体系中 AgBr 纳米线最先形成;(2) 葡萄糖碳化形成无定形碳,并包覆在 AgBr 纳米线的表面形成 AgBr/C 核壳结构;(3) AgBr/C 核壳结构中的 AgBr 与葡萄糖反应,还原分解形成金属 Ag 纳米线,最终 Ag/C 同轴纳米电缆形成。

参考文献:

- [1] Qian H S, Yu S H, Ren L, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**: 5995~5999
- [2] Zhang H Z, Luo X H, Xu J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:14866~14869
- [3] Luo X F, Mao H, Zhang W J. *Nanotechnology*, **2007**,**18**:1~5
- [4] Chen A, Kamata K, Nakagawa M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:18283~18288
- [5] Ma D K, Zhang M, Xi G C, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**: 4845~4849
- [6] Sun Y G, Yin Y D, Mayers B T, et al. *Chem. Mater.*,**2002**, **14**:4736~4745
- [7] Ku J R, Vidu R, Talroze R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:15022~15023
- [8] Zou K, Zhang X H, Duan X F, et al. *J. Crystal Growth*, **2004**, **273**:285~291
- [9] Shi W S, Peng H Y, Xu L, et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**:1927~1930
- [10] Bae S Y, Seo H W, Choi H C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:8496~8502
- [11] Fang Z, Tang K B, Lei S J, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**: 3008~3011
- [12] Wang W Z, Xiong S L, Chen L Y, et al. *Crystal Growth & Design*, **2006**,**6**:2422~2426
- [13] Yin Y D, Lu Y, Sun Y G, et al. *Nano Lett.*, **2002**,**2**:427~430
- [14] Luo L S, Yu S H, Qian H S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,**2005**, **127**:2822~2823
- [15] Qian H S, Yu S H, Ren L, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**: 5995~5999