Ag 树状纳米材料的合成及其等离子共振吸收性质研究

陈博婷，董 彪

（吉林大学电子科学与工程学院，集成光电子学国家重点实验室，长春 130012）

摘要：利用聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，PVA）和 $AgNO_3$ 的混合体系，制备具有树状结构的 Ag 纳米薄膜。PVA 作为模板剂和还原剂，在高压电流的作用下，形成了 Ag 纳米树状材料，这种材料的定向生长使其在近红外（near infrared，NIR）区域具有较强的等离子共振吸收性质。通过 X 射线衍射（X-ray diffraction，XRD）光谱，能量分布谱（energy dispersive X-ray，EDX）确定 Ag 纳米材料的结构。Ag 纳米材料的形貌和表面等离子共振吸收性质说明 Ag 纳米树状材料是 NIR 吸收的关键因素，扫描电子显微镜（scanning electron microscopy，SEM）的结果说明：控制 PVA 和 $AgNO_3$ 的比例和旋涂速度可以得到 Ag 纳米树状材料，进而得到 NIR 区域（810 nm）的等离子共振吸收性质。

关键词：复合材料；Ag；树状结构；等离子共振

中图分类号：O614.122 **文献标识码**：A **文章编号**：1674-2850(2014)09-0876-05

Synthesis and plasma resonance absorption of Ag dendrite nanoparticles

CHEN Boting，DONG Biao

(*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics*，*College of Electronic Science and Engineering*，*Jilin University*，*Changchun* 130012，*China*)

Abstract：In this paper，we present a simple synthesis of Ag dendrite structures through a polyvinyl alcohol (PVA)-$AgNO_3$ composite system under high voltage. These materials own good plasmon absorption in near infrared (NIR) region due to the orientated growth of Ag. The structures are confirmed by X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray (EDX) spectrum. The morphology of the Ag particles and the corresponding surface plasma resonance absorption show that the Ag torus is the key role for the NIR absorption. The results of scanning electron microscopy (SEM) detections show that，by controlling the ratio of PVA to $AgNO_3$ and the spin rate，the Ag dendrite can be obtained and the bands of Ag film can be tuned from visible to 810 nm.

Key words：composite material；Ag；dendrite structure；plasma resonance

0 引言

金属纳米材料由于其等离子共振吸收性质，一直受到人们的关注[1~5]，多年来一直是纳米材料性质研究的首选材料，对于低维材料的研究也不例外。贵重金属纳米材料的制备与性质研究，近年来已成为研究的焦点之一[6~15]。随着纳米科技的发展，很多科学家投身于贵重金属纳米材料在生物医学方面的应用研究[15~19]。

由于 Ag 纳米材料的表面等离子共振效应，使其具有 NIR 吸收特性，可以在生物医学领域开展应用，用于肿瘤等疾病的治疗。近年来，纳米 Ag 的制备与应用引起了人们越来越多的重视，目前有许多制备 Ag 纳米粒子的方法，如化学还原法、真空沉积法、超临界法、电化学法、反微乳液法等。在

基金项目：高等学校博士学科点专项科研基金（20100061120046）

作者简介：陈博婷（1988—），女，博士研究生，主要研究方向：稀土及贵金属纳米材料制备及生物应用

通信联系人：董彪，副教授，主要研究方向：稀土及贵金属纳米材料制备及生物应用. E-mail：dongb@jlu.edu.cn

制备过程中，为了控制纳米粒子尺寸并使之自组装成一维、二维或三维超点阵结构，多采用有机-无机复合方法，可以选择性地加入含有不同官能团的表面修饰剂，如聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基溴化铵、枝状化合物、丙烯氰等。表面修饰剂不仅通过链状聚合物大分子的空间位阻效应和静电效应影响纳米 Ag 粒子的尺寸和分散性，而且在适当的条件下还可以诱导不同形状纳米 Ag 粒子的生长。这里尝试制备一种具有等离子共振吸收性能的 Ag 纳米材料，采用 PVA 做模板剂，用退火和电解复合薄膜制备有机-无机复合纳米 Ag 材料，通过改变比例，得到纳米环和纳米树状结构，这种材料具有较宽的表面等离子共振吸收带（400～900 nm）和较好的红外吸收特性，具有广泛的生物应用前景。

1 材料制备与性质

1.1 Ag纳米树状结构的合成

选用 PVA 为聚合物模板，制备 Ag 纳米纤维，具体过程如图 1 所示。在合成薄膜后，采用加直流高压电源电解。

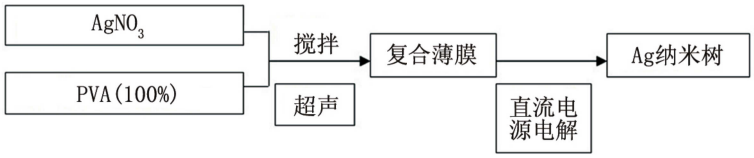


图 1 Ag 纳米材料的的合成过程示意图
Fig. 1 Synthesis process of Ag dendrite

1.1.1 $AgNO_3$ / PVA（10%）复合溶液的配制

将 $AgNO_3$ 溶于少量水中，按质量比 1∶1，1∶2，1∶3 的比例溶解在 10%PVA 溶液中，用塑料薄膜将容器口封死，防止水分蒸发。然后，将此混合溶液在 50℃下水浴 4 h 后，冷却至室温，并在整个过程中保持磁力搅拌，得到粘稠的 $AgNO_3$/PVA（10%）复合溶液。

1.1.2 $AgNO_3$ / PVA 复合薄膜的配制

$AgNO_3$/PVA 复合薄膜的制备采用旋涂法。用硅片做基底，置于匀胶机旋转板上，在高速旋转时，用滴管取一滴上述复合溶液，垂直硅片滴下，粘稠的溶液在硅片上形成均匀薄膜。薄膜的厚度由匀胶机旋转的转数控制，速度分别为 50，200，3 000 r/min，得到不同厚度的薄膜。

1.1.3 Ag纳米树的制备

将不同厚度和浓度的薄膜置于正极下，以 16 kV 高压电解 10 min，得到 Ag 纳米树。

1.2 Ag纳米树的形貌

图 2 中电解后的 Ag 纳米树状结构以电解点为中心，向四周辐射生长。图 3 为 Ag 纳米树的 SEM 图，是环形纳米树的一个部分，从上到下逐渐放大。由放大图片可以看出，Ag 纳米结构排列规整，微结构为 200～300 nm. Ag 纳米树的形成原理：高压电解作用加速了 PVA 的还原作用，在室温下，由于 PVA 的长链结构，使还原出来的 Ag 颗粒能够按照 PVA 的长链继续生长，形成这种有机-无机复合的纳米 Ag 树状结构。这种 Ag 纳米树不能离开 PVA 而独立存在，因为 PVA 是它的模板和骨架。由于 PVA，出现了纳米树微结构中的片装结构，这是产生 NIR 吸收的原因。

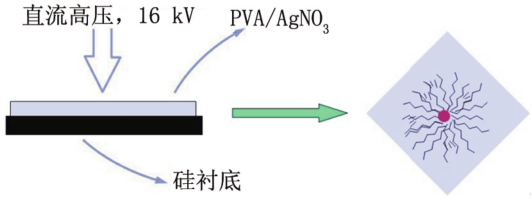


图 2 Ag 纳米树的电解合成示意图
Fig. 2 Scheme of the synthesis of Ag dendrite

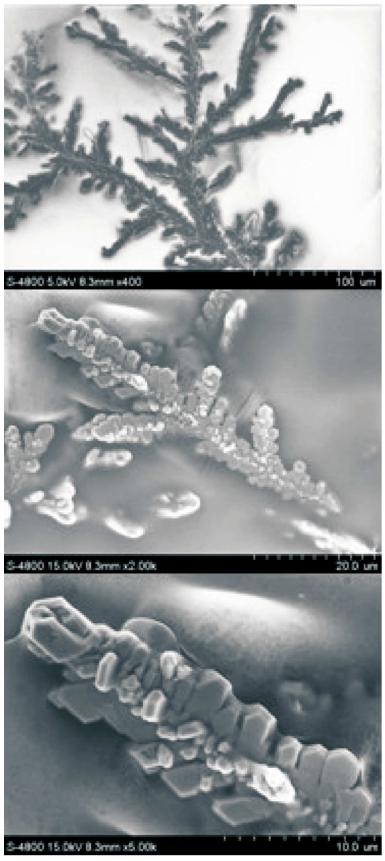
为了说明 Ag 纳米树是有机-无机复合结构，把这种树状结构在 500℃退火 6 h，除掉 PVA，然后测试其形貌。图 4 为高温退火后 Ag 纳米树的 SEM 图，图 4b 为放大图片。由图 4a 可以看出，退火后的样品依然保持了树状结构，但是由图 4b 可以看出，退火后 Ag 纳米树的微结构已经被破坏，说明 PVA 在这种复合结构中起到了重要的作用。

这里测试了纳米树在退火前后的能谱图，通过测试样品的元素分析结构。图 5 为退火前后 Ag 纳米树的 EDX 能谱图，图 5a 为室温下合成的纳米树样品，可以看出，存在 C 和 O 元素，而且有较大比例，说明了 PVA 的存在，还有 Ag 的特征谱峰。而在图 5b 退火后样品的能谱中，Ag 的特征谱峰依然存在，但 C 和 O 元素均消失，而出现了 Si 元素的谱峰，这是因为 PVA 经过高温后除去，基底硅显露。

1.3 Ag 纳米树的红外吸收特性

图 6 为比例分别为 1∶1，1∶2，1∶3 的 Ag 纳米树样品的紫外-可见- NIR 吸收光谱图。由图 6 可以看出：在 450 nm 处均出现了 Ag 的本征吸收，并且在 808 nm 位置出现了红外吸收，但是红外吸收的强度有所不同，1∶1 样品的吸收最弱，而 1∶3 样品的吸收最强。说明在 $AgNO_3$/PVA 体系中，二者的比例对其等离子共振吸收特性有很大影响，当比例为 1∶3 时，PVA 的模板作用最明显，得到的复合 Ag 纳米树材料具有最大红外吸收。这种表面等离子共振吸收效应主要来源于树状结构的微小结构，如图 3 所示，Ag 纳米结构是有规则的排列，Ag 纳米材料长径比发生变化，使纵向的表面等离子共振吸收红移。

实验中电解是得到复合材料的关键，退火后的样品由于微结构遭到破坏，PVA 模板消失后，其等离子共振吸收效应也遭到破坏。这里测试了未经过电解和退火后样品的红外吸收，以 1：3 的样品为例，吸收谱图如图 7 所示。由图 7 可知：未经过电解的样品只出现了 Ag 的本征吸收，在 NIR 位置没有吸收，说明只有经过电解形成的复合材料才能有表面等离子效应，



注：照片从上到下逐渐放大

图 3 Ag 纳米树的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Ag dendrites

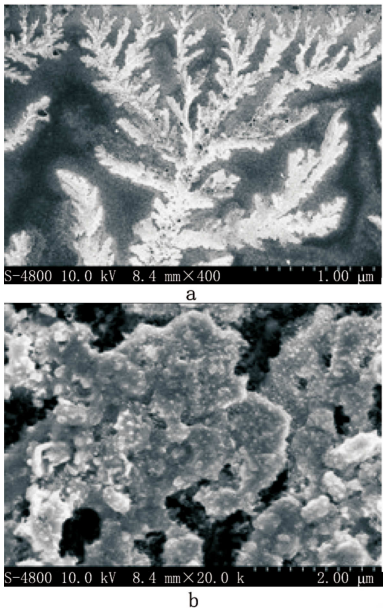


图 4 高温退火后 Ag 纳米树的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of Ag dendrites after annealing

a—低倍；b—高倍

a-Low magnification; b-High magnification

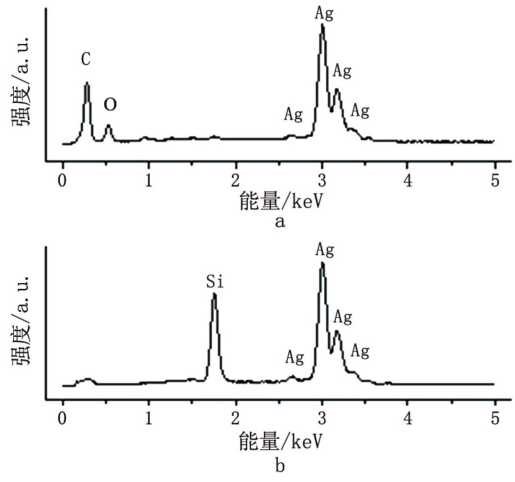


图 5 退火前后 Ag 纳米树的 EDX 能谱图

Fig. 5 EDX analysis of Ag dendrites before and after annealing

a—退火前；b—退火后

a-Before annealing; b-After annealing

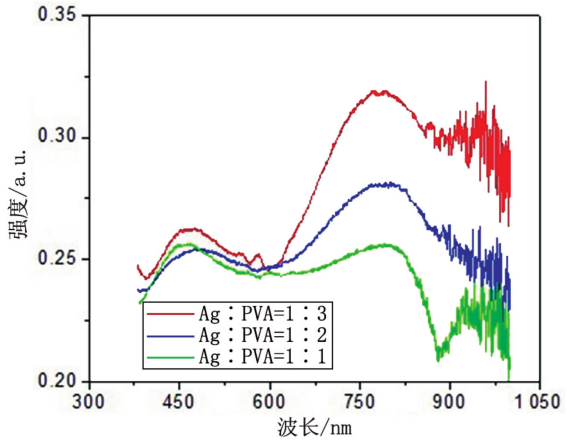


图 6 不同 PVA 和 Ag 比例的 Ag 纳米树材料的等离子共振吸收性质

Fig. 6 Plasma resonance absorption of the Ag dendrites with different ratio of PVA and Ag

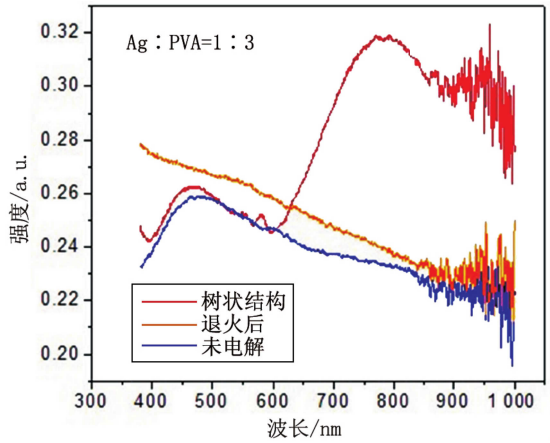


图 7 比例为 1∶3 Ag 纳米树样品以及未电解、退火样品的紫外-可见-近红外吸收光谱图

Fig. 7 UV-risible of the Ag dendrites with 1∶3 ratio of PVA and Ag

而退火后的样品微结构遭到破坏，NIR 位置的吸收也消失，与 SEM 图得到的结果一致，说明 Ag 纳米微结构是红外吸收特性的来源。

2 结论

采用 PVA 与 $AgNO_3$ 的复合结构制备 Ag 红外光敏材料。利用 PVA 的还原性与模板剂作用，采用缓慢加热还原和电解复合薄膜法，得到有机-无机复合纳米 Ag 材料，通过改变比例，得到纳米环和纳米树状结构，实验结果表明，PVA 和 $AgNO_3$ 的比例是得到树状结构的主要原因。分析表面等离子共振的原理，这种特殊结构的 Ag 纳米树具有较宽的表面等离子共振吸收带（400～900 nm）和较好的红外吸收特性，具有广泛的生物应用前景。

[参考文献] (References)

[1] SUN Y G, XIA Y N. Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(12): 3892-3901.

[2] SUN Y G, GATES B, MAYERS B, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing[J]. Nano Letters, 2002, 2(2): 165-168.

[3] XIA Y N, YANG P D. Guest editorial: chemistry and physics of nanowires[J]. Advanced Materials, 2003, 15(5): 351-352.

[4] TKACHENKO A G, XIE H, COLEMAN D, et al. Multifunctional gold nanoparticle-peptide complexes for nuclear targeting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(16): 4700-4701.

[5] TESSIER P M, VELEV O D, KALAMBUR A T, et al. Assembly of gold nanostructured films templated by colloidal crystals and use in surface-enhanced raman spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(39): 9554-9555.

[6] KORGEL B A, FITZMAURICE D. Self-assembly of silver nanocrystals into two-dimensional nanowire arrays[J]. Advanced Materials, 1998, 10(9): 661-665.

[7] LIU S W, YUE J, GEDANKEN A. Synthesis of long silver nanowires from AgBr nanocrystals[J]. Advanced Materials, 2001, 13(9): 656-658.

[8] JIANG P, LI S Y, XIE S S, et al. Machinable long PVP-stabilized silver nanowires[J]. Chemistry-A European Journal, 2004, 10(19): 4817-4821.

[9] JANA N R, GEARHEART L, MURPHY C J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of

controllable aspect ratio[J]. Chemical Communication, 2001(7): 617-618.

[10] XIAO J P, XIE Y, TANG R, et al. Novel ultrasonically assisted templated synthesis of palladium and silver dendritic nanostructures[J]. Advanced Materials, 2001, 13(24): 1887-1891.

[11] SUN Y G, XIA Y N. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process[J]. Advanced Materials, 2002, 14(11): 833-837.

[12] SUN Y G, XIA Y N. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. Science, 2002, 298(5601): 2176-2179.

[13] SUN Y G, YIN Y D, MAYERS B T, et al. Uniform silver nanowires synthesis by reducing $AgNO_3$ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone)[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(11): 4736-4745.

[14] ZHANG D H, QI L M, MA J M, et al. Formation of silver nanowires in aqueous solutions of a double-hydrophilic block copolymer[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(9): 2753-2755.

[15] MURPHY C J, JANA N R. Controlling the aspect ration of inorganic nanorods and nanowires[J]. Advanced Materials, 2002, 14(1): 80-82.

[16] GAO X H, CUI Y Y, LEVENSON R M, et al. *In vivo* cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots[J]. Nature Biotechnology, 2004, 22(8): 969-976.

[17] HIRSCH L R, STAFFORD R J, BANKSON J A, et al. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003, 100(23): 13549-13554.

[18] WANG Y W, XIE X Y, WANG X D, et al. Photoacoustic tomography of a nanoshell contrast agent in the vivo rat brain[J]. Nano Letters, 2004, 4(9): 1689-1692.

[19] LIU Z X, SONG H W, YU L X, et al. Fabrication and near-infrared photothermal conversion characteristics of Au nanoshells[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(11): 113109-1-113109-3.