

醇热法可控制备大长径比银纳米线的研究

张金鹏¹ 关荣锋^{1,2*} 池宪虎² 赵 源² 宋 娟¹

(1.盐城工学院省新型环保重点实验室,盐城 224051;

2.盐城工学院材料科学与工程学院,盐城 224051)

摘 要 使用多元醇热还原法制备出了具有大长径比的银纳米线,研究了银纳米线的生长过程并分析了其生长机制。实验选择不同的还原剂种类、不同分子量的 PVP 及成核控制剂进行了研究。优化了 AgNO_3 的浓度、反应温度和时间等工艺参数,得到了乙二醇体系下制备出银纳米线的最佳实验方案,其优化工艺参数为 2mmol/L 硫化钠乙二醇溶液、0.19~0.25g PVP、50mmol/L 硝酸银乙二醇溶液。对所得银纳米线的形貌和结构进行了系统的表征。结果表明,产物为面心立方结构的纯银纳米线,产物结晶度好、尺寸形貌均匀、长度为 100~200 μm 、直径为 60~100nm。按此方案进行放大制备,得到的银纳米线仍然保持良好的形貌尺寸,且产量高、工艺稳定,具有量产的可能。

关键词 银纳米线,醇热法,工艺优化,生长过程,大长径比

Controllable synthesis of silver nanowire with high aspect ratio by alcohol-thermal method

Zhang Jinpeng¹ Guan Rongfeng^{1,2} Chi Xianhu² Zhao Yuan² Song Juan¹

(1.Key Laboratory for Advanced Technology New Environmental Protection of Jiangsu Province, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051; 2.College of Material Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051)

Abstract Silver nanowires with high aspect ratio were prepared by polyol-thermal method. The growth process of silver nanowires was studied and the growth mechanism was analyzed. The different kinds of reducing agents, the molecular weight of PVP and the nucleation control agent were studied. The optimum experimental conditions for the preparation of silver nanowires under ethylene glycol system were optimized. The optimum parameters were as follows: 2mmol/L sodium sulfide glycol solution, 0.24g PVP, 50mmol/L silver nitrate glycol solution. The morphology and structure of obtained silver nanowires were systematically characterized. The results showed that the product was a pure silver nanowire with a face-centered cubic structure. The silver nanowires had good crystallinity and uniform size, with a length of 100~200 μm and a diameter of 60~100nm. According to this program to enlarge the preparation, the silver nanowires were still maintain a good shape of the size, and the yield of nanowires was high. It was possible for mass production.

Key words silver nanowire, alcohol-thermal method, process optimization, growth process, high aspect ratio

用银纳米线制备的薄膜不仅具有优良的导电性,还由于纳米尺寸效应而具有优异的透光性、耐曲挠性、低阻值,因此被认为是一种可望取代传统 ITO 导电薄膜的最佳替代材料^[1-2]。为实现柔性、可弯折 LED 显示及触摸屏^[3]等提供了可能,并已有大量的研究将其应用于薄膜太阳能电池以增加银电极的集流面积。此外由于银纳米线的大长径比效应,使其在导电胶、导热胶等方面的应用也具有突出

的优势。

目前,制备银纳米线的方法有很多,主要有电化学法、光化学法、模板法、晶种诱导法、多元醇法、微波辅助法等^[4-9]。Srichandana 等^[10]使用微波辅助法在很短的时间内制备出直径为 40nm,长度为十几微米的银纳米线。Lee 等^[11]使用 BMIM-Cl 和 PVP 溶解在丙二醇中反应 24h 制备不同尺寸的银纳米线。Yang 等^[12]使用阳极氧化铝(AAO)作为

基金项目:国家 863 计划项目(2015AA021003);国家自然科学基金资助项目(21276220);大学生创新创业训练计划项目(201610305001Z)

作者简介:张金鹏(1994-),男,本科生,从事银纳米线的制备。

联系人:关荣锋(1963-),男,博士,教授,从事光电功能材料研究。

模板制备出了银纳米线并进一步制备导电薄膜。

虽然制备银纳米线的方法有很多,但大多数方法工艺繁琐,对实验设备要求较高,且制备出的银纳米线长度有限。还有一些方法原料价格昂贵,实验成本较高,实验本身所产生的副产物对环境有所影响。目前广泛使用的品种诱导法因为加入铂金,从而使成本大大提高。实验中通入惰性气体保护的方法,也使得实验过程变得较为复杂。相比上述方法,本研究采用改进的醇热法制备出具有大长径比的银纳米线。研究了几种还原剂、PVP 分子量、成核控制剂对制备银纳米线的影响,并分析了成核机理,获得了醇热法制备的最佳工艺参数。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR),上海润捷化学试剂有限公司;3 种聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-15, AR, 东京化成工业株式会社;PVPK-30, AR, 上海润捷化学试剂有限公司;PVP K-90, AR, Aladdin);硝酸银(AgNO_3 , AR),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇、乙二醇(EG)、丙二醇和丙三醇均为分析纯,江苏彤晟化学试剂有限公司。以上所有试剂直接使用,并没有进一步处理。去离子水为自制。

1.2 实验步骤

配制 2mmol/L 硫化钠多元醇溶液 20mL,称取 0.2400g PVP 加入其中,搅拌待用。接着配制 1mol/L 的硝酸银多元醇溶液 20mL,搅拌待用。待原料完全溶解分散均匀后,按一定速率将硝酸银溶液加入硫化钠溶液中,溶液立即变色,搅拌一段时间后,装入聚四氟乙烯反应釜中,并向其中加入金属丝 Fe,填充率为 80%。在 150~180℃ 下反应 2~3h,反应结束后取出反应釜,自然冷却至室温。将反应产物用两倍体积的乙醇离心洗涤 3 次,然后加入乙醇自然沉降,除去上层溶液,最后将离心后的产物分散于乙醇中,保存备用。

1.3 表征与测试

采用 X 射线衍射仪对银纳米线的晶体结构进行分析,进行物相的判定与不同纳米银形态的区分。采用紫外-可见分光光度计(岛津 UV-2600)在不同光波频率激发下,测量纳米银结构对特定频率光波的吸收特性。通过特征吸收峰来表征银纳米线的形貌和品质。采用冷场发射扫描电子显微镜(日立 S-4800),在不同倍率下,对于干燥后的银纳米线粉末形貌和分布进行分析,并测量其能谱特性,检验银线所

含元素及分布状况。

2 结果与讨论

首先考察了表面活性剂 PVP 和乙二醇在反应中的作用,在不含 PVP 的情况下于 160℃ 下反应 2.5h,结果产物中未得到银纳米线,仅得到块状的金属 Ag(粒径较大,约为 300~800nm)。而在不加乙二醇的情况下,反应只生成了 Ag_2S ,没有被进一步还原为金属 Ag。上述实验说明,表面活性剂 PVP 在反应过程中决定了是否生成银纳米线,乙二醇在反应体系中起还原剂的作用。

2.1 温度和时间对产物形貌的影响

首先研究了温度对合成银纳米线的影响。图 1 为不同反应温度下所得产物的 SEM 图,从图中可以看出反应温度对产物的形貌有较大的影响。

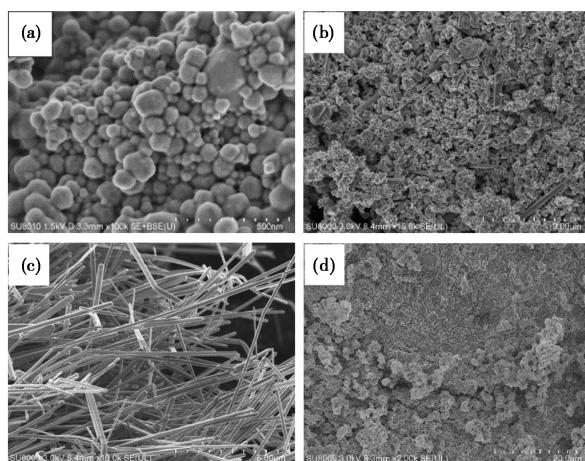


图 1 不同反应温度下所得产物的 SEM 图
(实验试剂浓度比相同,反应时间 2.5h)
[(a)常温;(b)100℃;(c)150℃;(d)200℃]

在常温下反应时,所得产物为粒径较小的颗粒[图 1(a)]。温度为 100℃ 时,所得产物基本为银纳米颗粒[图 1(b)]。当温度为 150℃ 时,所得产物都是银纳米线[图 1(c)]。当温度高于 200℃ 时,所得产物又全部变为银纳米颗粒[图 1(d)],且粒径有所变大。产生这种现象的原因是当温度低于 150℃ 时,反应物活性不够,由乙二醇分解的乙醛还原能力弱,而且无法提供反应所需的能量。随着温度的提高,乙醛的还原能力增强,较高温度提供足够的热能促使银纳米线的生长。然而当温度过高时,分子活动过于剧烈,物质失去活性,且 PVP 无法稳定吸附在(100)面,使其无法生长为银线。实验获得的最佳反应温度为 160℃。

与此同时,其他实验条件不变,以反应时间为变

量,考察时间对产物结构及形貌的影响,得到的产物形貌如图 2 所示。

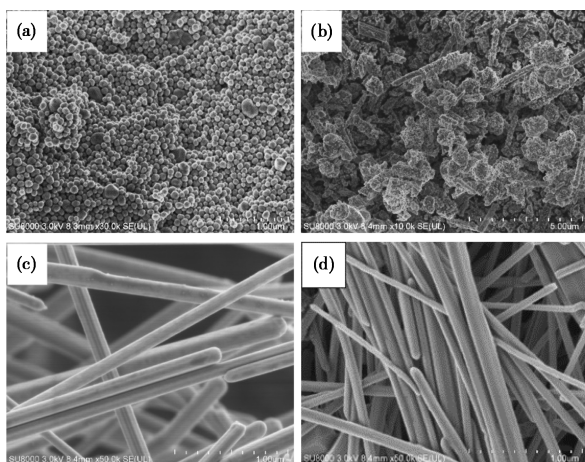


图 2 不同反应时间下合成产物的 SEM 图
(反应温度为 160℃,实验试剂浓度比相同)
[(a)1.5h;(b)2.0h;(c)2.5h;(d)3.0h]

如图 2 所示,反应 1.5h 后所得的产物大都为粒径在 100nm 的球形银颗粒[图 2(a)]。而反应 2h 后所得产物中有银纳米线生成,但线长较短,且颗粒较多[图 2(b)]。当反应时间延长至 2.5h,产物中有大量银线,形貌良好[图 2(c)]。再延长反应时间产物形貌没有明显变化[图 2(d)]。出现这种现象的原因可能是时间短时,银线未成长完成或所长出的银线长度较短。随着时间的增长,根据 Ostwald 熟化理论^[13]“过饱和固溶体析出沉淀相的后期,沉淀相颗粒大小并不相同,较小颗粒消溶而较大颗粒继续长大”,所以银线会逐渐生长。当时间足够长时,由于硝酸银已基本消耗尽,银线停止生长,所以形貌无明显变化。

2.2 还原剂的比较

实验使用乙二醇、丙二醇、丙三醇 3 种还原剂都制备出了形貌较好的银纳米线。然而在实验过程中,丙三醇由于黏度太大,流动性较弱,所以溶质在其中的分散性较差,磁力搅拌往往搅拌的不够均匀。而由丙二醇制备出的银纳米线所含杂质较多,所以

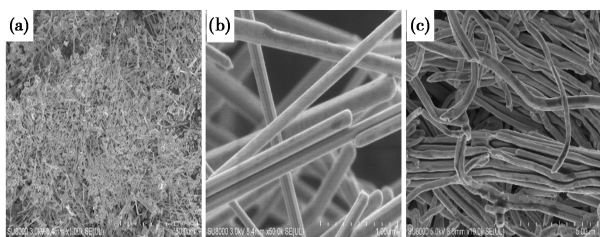


图 3 不同还原剂制备的银纳米线 SEM 图
[(a)丙三醇;(b)乙二醇;(c)丙二醇]

优选乙二醇为还原剂和溶剂,乙二醇在高温下分解为乙醛,乙醛具有还原性,将银离子还原为单质银。图 3 分别为乙二醇、丙二醇、丙三醇制备的银纳米线的 SEM 图。

2.3 不同 PVP 分子量的比较

实验使用了 3 种规格较为常见的 PVP 进行实验,分子式为 $(C_6H_9NO)_n$ 。分子量大小取决于链的长度,分别是 K-30 平均分子量 58000、K-15 平均分子量 10000、K-90 平均分子量 1300000,并分析了不同分子量对实验结果的影响。实验发现 PVP 的规格影响银纳米线的形貌和产率^[14],而且不同 PVP 需要不同的配比才能制备出银纳米线,K-15 使用的量最多,K-30 和 K-90 用量依次减少。这可能是因为 K 值越大的 PVP 黏度越高,与银纳米晶种的结合能力越强。然而实验中发现,K-90 在多元醇中的溶解能力较弱,而 K-15 与银纳米晶种的结合能力较弱,所以实验优选 K-30 的 PVP 作为表面修饰剂。图 4 为不同 PVP 分子量制备的银纳米线 SEM 图。

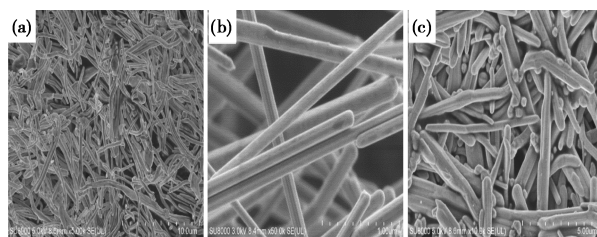


图 4 不同 PVP 分子量制备的银纳米线 SEM 图
[(a)K-15;(b)K-30;(c)K-90]

2.4 抑制剂浓度对产物形貌的影响

制备银纳米线的抑制剂种类繁多,主要有柠檬酸三钠、氯化钠、氯化铁、氯化铜、硫化钠等。实验选用硫化钠(Na_2S)为抑制剂, Na_2S 价格十分低廉,大大节约了成本,为企业量产提供了有利条件。

由 $AgNO_3$ 提供生长为纳米银线所需的主要原料, $AgNO_3$ 所提供的 Ag^+ 与 Na_2S 提供的 S^{2-} 结合形成络合物,暂时保存 Ag^+ ,控制 Ag^+ 被还原的速率,实际上 Na_2S 所起的作用是调节 Ag^+ 被还原的速率,控制银纳米晶体生长成核的速度。 S^{2-} 和 Ag^+ 结合形成 Ag_2S ,固定溶液中 Ag^+ ,调节溶液中游离 Ag^+ 的浓度,从而控制反应速率。

晶种的结构是影响最终形成的纳米晶体的结构和形貌的重要因素。加入硫化钠的作用就是防止溶液中银晶种迅速达到过饱和, Ag_2S 胶体会重新将 Ag^+ 释放到溶液中,参与反应的进行。通过调节溶液中 S^{2-} 的浓度调控纳米银的形貌。图 5 为不同抑

制剂(Na_2S)浓度下合成产物的 SEM 图。

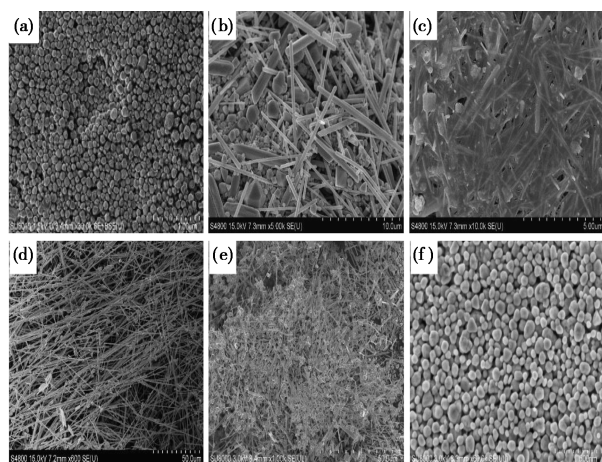


图 5 不同 Na_2S 浓度合成产物的 SEM 图

(实验保持 PVP 与硝酸银的量不变,在 160°C 下反应 2.5h)

[(a)0.5mmol/L;(b)1mmol/L;(c)1.5mmol/L;(d)2mmol/L;
(e)2.5mmol/L;(f)3mmol/L]

从图 5 中可以看出,当抑制剂 Na_2S 浓度较低为 0.5mmol/L 时,产物为分散性较好的银纳米颗粒,没有银线生成。当 Na_2S 浓度为 1mmol/L 时,银线直径为 150nm,长度达十几微米,所含颗粒较多。当 Na_2S 浓度为 1.5mmol/L 时银线直径较小,为 100nm,长度也达到 $10\mu\text{m}$ 。当 Na_2S 浓度为 2mmol/L 时,银线直径达 100nm,长度为 $100\mu\text{m}$,生成物中几乎没有颗粒产生。再加大 Na_2S 的浓度,合成的产物都是颗粒。由此得出在一定范围内,银线长度随 Na_2S 浓度增加而减小,纯度随浓度增加而增高,浓度较大时又有颗粒产生。获得纯银纳米线的最佳 Na_2S 浓度为 2mmol/L。

产生这种现象的原因是,当 S^{2-} 的浓度过低时,溶液中含有大量的 Ag^+ ,当其被还原,导致溶液中产生大量银晶种,达到饱和,此时成核速率大于生长速率,因此尽管 PVP 优先吸附于多重孪晶晶种的(100)晶面,但是被还原的银较多,PVP 无法有效包裹晶种,导致形成大量颗粒。只有抑制剂浓度适当,才会合成形貌良好的银纳米线。而当硫化钠浓度过高时,溶液中游离的 Ag^+ 大大减少,所以被还原的 Ag 的数量也大大减少,无法满足线生长的需要,从而使得纳米线在生长的时候养分不足,得到的线比较短。继续增加 Na_2S 浓度,大部分银离子与硫离子形成复合体,在快速还原前形成稳定不溶的硫化银。

2.5 PVP 对产物形貌的影响

实验使用 PVP 作为表面修饰剂来控制各个晶面不同的生长速率。PVP 在银纳米线合成中的作

用主要体现在以下两个方面:第一,PVP 较大的空间位阻特性使银纳米线在合成过程中保持良好的分散性;第二,PVP 在银纳米线形成和生长过程中控制其各向异性生长。

在液相法制备银纳米线中,表面活性剂(PVP)是控制纳米银各种形貌的重要因素,其主要原理是利用有机分子对纳米银颗粒特殊晶面的选择吸附来调节颗粒不同晶面的生长速度,从而得到不同形貌的纳米银产品。PVP 在不同晶面上的选择性吸附主要是在晶体生长阶段起到诱导晶体各向异性生长的作用,即 PVP 在银线侧面上的吸附能力远远高于在端面上的,侧面被钝化而减慢了生长速度,最终导致端面的相对快速生长,得到银线结构。由于表面活性剂 PVP 分子与 Ag(100)晶面的作用力强于与(111)晶面的作用力,导致 Ag 在(111)晶面上的沉积速度远远大于其在(100)晶面的沉积速度。这样,Ag 纳米颗粒在表面活性剂 PVP 的诱导和稳定作用下,沿着(111)晶面不断生长,最终得到直径较均一、高长径比的纳米线。图 6 是不同 PVP 添加量下合成产物的 SEM 图。

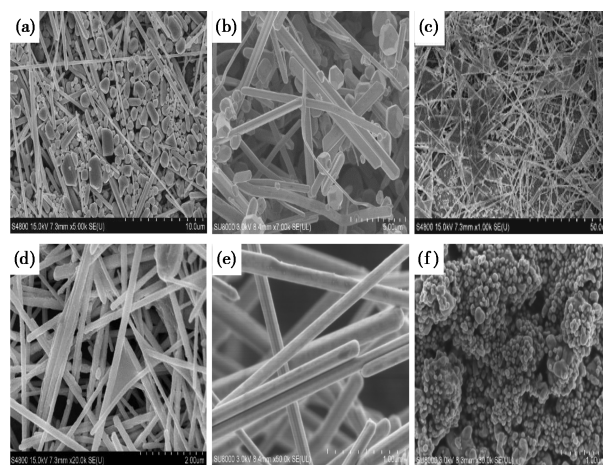


图 6 不同 PVP 添加量下合成产物的 SEM 图

[(a)0.08g;(b)0.12g;(c)0.17g;(d)0.19g;(e)0.25g;(f)0.3g]

从图 6 中可以发现,当其他条件不变,使用 0.08g PVP 得到的产物形貌如图 6(a),此时产物大多为颗粒物,且粒径较大,只有少量银线。使用 0.12g PVP 得到的产物形貌如图 6(b),绝大部分仍为颗粒,但银线数目有所增加。增大 PVP 的量至 0.17g 得到的产物形貌如图 6(c),颗粒较少,银线直径较大,长度达 $200\mu\text{m}$ 。使用 0.19g PVP 得到的产物形貌如图 6(d),直径为 200nm,长度达 $20\mu\text{m}$ 。使用 0.25g PVP 得到的产物形貌如图 6(e),直径为 140nm,长度达 $25\mu\text{m}$ 。使用 0.3g PVP 时,所得的

产物中已经没有银线,全部为颗粒。由以上可知银纳米线长度先变长后减小,直径先增大后减小。当 PVP 添加量为 0.19~0.25g 时,银纳米线杂质逐渐减少,纯度提高。

当不加 PVP 时,产物的形貌单一,主要为块状沉淀,无银线生成。在一定程度内增加 PVP 用量时,产物为直径不均的超长银纳米线。由图 6 可以看出银线长度随着 PVP 的增加而减小,皆有银线。当 PVP 浓度再次增大时,银纳米颗粒增多,银线变短,最后都变为颗粒。这是因为 PVP 在合成中会选择性吸附在晶核的表面,从而使晶体沿着某一个晶面生长,进而得到纳米线。PVP 浓度低时,PVP 选择性吸附晶面,其修饰包裹作用不明显,端面与侧面的生长速度无太大差异,结果生成银纳米颗粒。但 PVP 用量太大时,壁垒作用随保护剂浓度增加而递增,生成晶核的各个晶面都被 PVP 吸附,选择性包裹不再存在,阻碍了其进一步生长,因此产物中有许多小颗粒生成。

2.6 添加金属铁丝对产物形貌的影响

由于磁力搅拌,反应釜中存在空气而引进了 O_2 ,使得 O_2 吸附在银晶种表面,从而使银纳米线的形貌受到影响。同时溶液中生成的 HNO_3 对银晶种有刻蚀作用,所以实验通过在溶液中加入铁丝来消耗 O_2 和 HNO_3 。如图 7 所示,加入铁丝后产物中颗粒减少,银线形貌更加均匀。

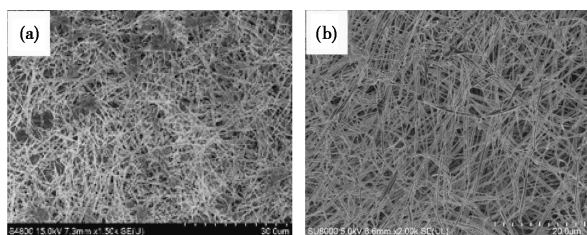


图 7 添加 Fe 丝前(a)后(b)银纳米线 SEM 图

2.7 银纳米线的提纯及表征

图 8 是光滑的银纳米线的 XRD 谱图。将 XRD 测试所得数据输入 jade 软件,根据 jade 软件比对可

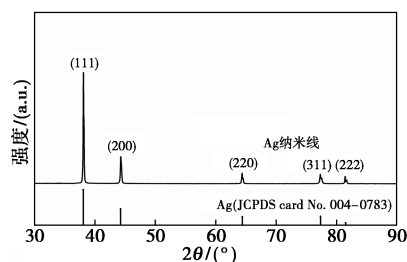


图 8 银纳米线的 XRD 谱图

知,这与银的 XRD 标准谱(JCPDS 卡 04-0783)相一致。图中有显示出 5 个明显的衍射峰,其 2θ 分别为 38.06° 、 44.37° 、 64.35° 、 77.44° 和 81.46° ,这些衍射峰分别对应于(111)、(200)、(220)、(311)和(222)衍射晶面。从图中可以看出,除了这 5 个峰以外没有其他的杂质峰出现,这说明合成的银纳米线为纯的面心立方(fcc)结构晶体。

图 9 是银纳米线的能谱图。制备的银纳米线的纯度达到 98.6%,其中元素金是扫描电镜时做的喷金处理,铜元素为铜箔片。从以上扫描电镜图可以看出,实验所制备产物主要为银纳米线,直径范围为 $50\sim 200\text{nm}$,长度范围为 $5\sim 200\mu\text{m}$,从高倍率的 SEM 图上可看出所制得银纳米线表面光滑、纯度高、直径均一。

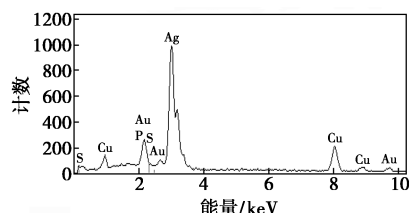


图 9 银纳米线的能谱图

图 10 是不同尺寸的银纳米线的紫外-可见吸收光谱图。不同尺寸的银纳米线的最大吸收峰所对应的波长不同,大约在 $380\sim 430\text{nm}$ 之间,但是所有谷的位置大致相同。由此可得,SPR 吸收峰与银纳米线的表面形貌及尺寸有密切关系,银纳米材料的表面形貌及尺寸的变化能引起 SPR 吸收波长的显著位移。根据观察,随着银纳米线长度的增大,最大吸收峰的波长出现“红移”现象。

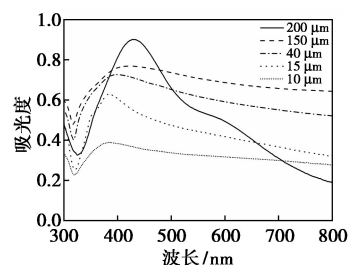


图 10 不同尺寸银纳米线的紫外-可见吸收光谱图

3 结论

采用醇热还原法以 Na_2S 为控制剂, $AgNO_3$ 为银源,乙二醇为还原剂和溶剂,PVP 为表面修饰剂制备银纳米线。经多次实验,不断对各个因素进行调整,发现温度、反应时间、原料的浓度乃至进料速

度对银纳米线的规格有着重要影响。在一定条件下,此方法制备出的银纳米线长达 $200\mu\text{m}$,具有极大的长径比。实验结果稳定,操作简单,对实验环境要求不高,反应容器无需硝酸清洗,具有量产的可能。

参考文献

- [1] Madaria A R, Kumar A, Ishikawa F N, et al. Uniform, highly conductive and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique[J]. *Nano Res*, 2010(3): 564-573.
- [2] Kim T Y, Kim Y W, Lee H S, et al. Uniformly interconnected silver-nanowire networks for transparent film heaters[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(10): 1250-1255.
- [3] Madaria A R, Kumar A, Zhou C W. Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(24): 1-7.
- [4] Tian C, Ding C, Liu S, et al. Nanoparticle attachment on silver corrugated-wire nanoantenna for large increases of surface-enhanced raman scattering[J]. *Acs Nano*, 2016, 5(12): 9442-9449.
- [5] Kundu S, Huitink D, Wang K, et al. Photochemical formation of electrically conductive silver nanowires on polymer scaffolds[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 344(2): 334-342.
- [6] 王耀先, 贺国旭, 张秋霞, 等. 铝基氧化铝模板制备 Ag 纳米线及其电化学性质[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(1): 85-87.
- [7] Azulai D, Cohen E, Markovich G. Seed concentration control of metal nanowire diameter[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5552-5558.
- [8] 熊磊, 刘继宪, 唐建国, 等. 纳米银线与嵌段聚合物复合导电材料的研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(2): 24-26.
- [9] Kumar D, Kavita, Singh K, et al. Microwave-assisted synthesis and characterization of silver nanowires by polyol process[J]. *Applied Nanoscience*, 2015, 5(7): 881-890.
- [10] Srichandana N, Edward W D. Parameters affecting the microwave-assisted polyol synthesis of silver[J]. *Isrn Nanotechnology*, 2011, 2011: 1-7.
- [11] Lee H S, Kim Y W, Kim J E, et al. Synthesis of dimension-controlled silver nanowires for highly conductive and transparent nanowire films[J]. *Acta Materialia*, 2015, 83: 84-90.
- [12] Yang R, Sui C H, Gong J, et al. Silver nanowires prepared by modified AAO template method[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(3): 900-903.
- [13] Chien L K, Kuo C H. Nitrate ion promoted formation of ag nanowires in polyol processes: a new nanowire growth mechanism[J]. *Langmuir*, 2012, 28(8): 3722-3729.
- [14] Xu L H, Kan C X, Wang C S, et al. Synthesis of Ag nanostructures with controlled shapes by a polyvinylpyrrolidone-assisted hydrothermal method[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(3): 569-575.
- [15] Lee K Y, Sato K, Mohamed A R. Facile synthesis of anatase-rutile TiO_2 composites with enhanced CO_2 photoreduction activity and the effect of Pt loading on product selectivity[J]. *Materials Letters*, 2016, 163: 240-243.
- [16] Zhu S, Liang S, Wang Y, et al. Ultrathin nanosheets of molecular sieve SAPO-5: A new photocatalyst for efficient photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O to methane[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 187(48): 11-18.
- [17] Civiš S, Ferus M, Knžek A, et al. Photocatalytic transformation of CO_2 to CH_4 and CO on acidic surface of TiO_2 anatase[J]. *Optical Materials*, 2016, 56: 80-83.
- [18] 宋桂贤, 辛峰, 许宁侠. 半导体及改性材料光催化还原二氧化碳的研究进展[J]. *精细石油化工*, 2016, 33(4): 76-81.
- [19] Yui T, Kan A, Saitoh C, et al. Photochemical reduction of CO_2 using TiO_2 : effects of organic adsorbates on TiO_2 and deposition of Pd onto TiO_2 [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(7): 2594-2600.
- [20] Herman A L, Herman R. Nafion layer-enhanced photosynthetic conversion of CO_2 into hydrocarbons on TiO_2 nanoparticles[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 6066-6070.
- [21] 严润羽, 周涵, 范同祥. 蝶翅构型 TiO_2 /等离子体纳米金复合体系全光谱二氧化碳光还原特性研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(8): 1-5.
- [22] 李娜, 张立新, 黄云杰, 等. 还原氧化石墨烯- TiO_2 纳米管复合光催化剂的制备及其对 CO_2 的光催化还原性能[J]. *化工环*
- 保, 2015, 35(2): 199-203.
- [23] Liu Y, Zhou S, Li J, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 with water vapor on surface La-modified TiO_2 nanoparticles with enhanced CH_4 selectivity[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 168: 125-131.
- [24] Collado L, Reynal A, Coronado J M, et al. Effect of Au surface plasmon nanoparticles on the selective CO_2 photoreduction to CH_4 [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 178: 177-185.
- [25] Akhter P, Hussain M, Russo N. New nanostructured silica incorporated with isolated Ti material for the photocatalytic conversion of CO_2 to fuels[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 158.
- [26] 张丽, 张秀秀, 戴超华, 等. 硫化物负载 $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 复合空心球及其光催化还原 CO_2 [J]. *无机材料学报*, 2016, 31(7): 731-738.
- [27] 胡海峰, 贺涛. 酸碱度调控氧化锌纳米材料形貌及其光催化还原 CO_2 研究[J]. *物理化学学报*, 2016(2): 543-550.
- [28] 曹华珍, 宁伟, 姜志鹏, 等. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNTs}$ 电极的制备及其光电催化还原 CO_2 合成甲醇研究[J]. *电镀与涂饰*, 2016(9): 437-443.
- [29] Hasan M R, Hamid S B A, Wan J B, et al. A sol-gel derived, copper-doped, titanium dioxide-reduced graphene oxide nanocomposite electrode for the photoelectrocatalytic reduction of CO_2 to methanol and formic acid[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(95): 77803-77813.

收稿日期: 2017-03-21

修稿日期: 2017-05-24

(上接第 224 页)

收稿日期: 2017-03-09

修稿日期: 2017-06-14