



纳米银颗粒的制备及其影响因素研究

朱玉萍¹, 王西奎², 国伟林¹, 王金刚¹

(1. 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022; 2. 山东轻工业学院 化工学院, 山东 济南 250353)

摘要:以硝酸银为银源,利用超声化学法,加入稳定剂聚乙二醇 400,制备出纳米银颗粒。分别用银铵络合离子法、有机溶剂法制备纳米银粒子,并进行了对比分析。通过透射电子显微镜观察纳米银的粒径大小及形貌,利用能谱、X 射线衍射和紫外-可见分光光度计对纳米银进行了表征,并讨论了不同的反应温度、超声时间、溶剂种类以及不同稳定剂浓度对纳米银颗粒的形成及粒径的影响。

关键词:超声化学;纳米银颗粒;合成

中图分类号:TB383 **文献标志码:**A

文章编号:1008-5548(2009)06-0012-05

Preparation of Silver Nano-particles by Sonochemical Method and Influence of Experimental Conditions

Zhu Yuping¹, Wang Xikui², Guo Weilin¹, Wang Jingang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022; 2. School of chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

Abstract: The silver nano-particles were synthesized by ultrasonic irradiation process with silver nitrate as raw materials and PEG400 as stabilizing agent. The Ag nano-particles were synthesized by silver ammonium complex ion method and ethylene glycol organic solvents method, the average particle size of them was 8 nm and 6 nm, respectively. The appearance of the Ag nano-particles was observed by transmission electron microscopy (TEM). The products were characterized by the UV-visible absorption spectrophotometer. It is concluded that the reaction temperature, sonochemical time and stable agent affect the growth of silver nano-particles.

Key words: sonochemical method; silver nano-particle; synthesis

纳米银因其较高的表面活性、表面能和良好的催化性能等独特的理化性质,广泛应用于超导、化工、医学、光学、电子等行业。近年来,纳米银的制备技术迅

速发展,例如利用晶种-水热法制备纳米银三棱柱^[1];在聚丙烯腈基体中用 γ -射线辐射合成了纳米银^[2];用纯化学方法制备了银纳米棒和纳米线^[3];用光化学方法制备了多种形貌的纳米银^[4]。然而传统的制备方法所制备的纳米银的颗粒较大,超声化学法以其独特的优点越来越受到人们的关注。

超声波作用于液体介质时产生强烈的声空化效应,即液体中空化气泡的形成、振荡、生长收缩及崩溃以及引发的物理和化学变化^[5]。空化气泡崩溃时,在极短时间内,空化气泡内部产生 5 000 K 以上的高温 and 大约 5.05×10^8 Pa 的高压,温度变化率高达 10^{10} K/s,并伴有强烈的冲击波和速度高达 400 km/h 的微射流。这就为在一般条件下难以实现或不能实现的化学反应,开启了新的化学反应通道。

本文中对水溶液体系(二次水为溶剂)和有机溶液体系(乙二醇为溶剂)的纳米银制备进行对比分析,讨论了分散剂、反应温度、超声时间以及不同硝酸银浓度对纳米银颗粒的形成及粒径的影响。

1 实验方法

1.1 主要仪器

JCS-206 型超声仪, 济宁超声电子仪器厂;JEM-100CX II 型透射电子显微镜,日本电子公司;D/MAX-A 转靶式 X-射线衍射仪,日本理学公司; λ -35 紫外可见分光光度计,美国 PE 公司。

1.2 药品试剂

硝酸银(AgNO_3), 国药集团化学试剂有限公司;氨水,聚乙二醇 400(PEG400),乙二醇,均为分析纯,北京益利精细化学品有限公司;去离子水。所有原料没有进一步净化处理。

1.3 样品的制备

取一定浓度的 AgNO_3 , 加入一定浓度的稳定剂,混匀,定容,配制成反应母液。将反应母液置于超声波反应器中,将超声器探头没入溶液中约 1 cm,进行超声处理。超声波频率 20 kHz,功率 150 W。反应中通过调节反应器夹套中冷凝水的流速,控制反应温度。超声反应一定时间后,得到透明胶体。用透射电镜专用

收稿日期:2008-06-20。

基金项目:山东省自然科学基金项目,编号 Z2000B01。

第一作者简介:朱玉萍(1984-),女,硕士研究生,研究方向为环境材料制备。电话:15954900226,E-mail:zyp031024@163.com。

通信作者:王西奎(1961-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为水污染控制化学、超声化学、环境材料的制备评价。E-mail:xk-wang@sdili.edu.cn。

碳膜铜网,捞取胶体,在空气中干燥后用透射电镜分析其形貌。

2 结果与讨论

2.1 由 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 络合物制备 Ag 纳米颗粒

2.1.1 纳米银颗粒的制备

图 1 为典型的纳米银颗粒的 TEM 图像和选区电子衍射图像($c(\text{AgNO}_3)=0.004 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=0.008 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{PEG400})=0.01 \text{ mol/L}$,超声 30 min)。可以看出,得到的纳米银颗粒为单晶粒子。图 2 为纳米银颗粒的 X 射线衍射谱图。分析表明,其衍射峰分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面,与 JCPDS 卡上金属 Ag 数据一致(JCPDS No.420783)。图 3 为图 1 颗粒状纳米银的能谱图,图中的 Cu 元素是捞取样品所用的透射电镜专用铜网中的 Cu,进一步证明了颗粒的组成元素为 Ag。

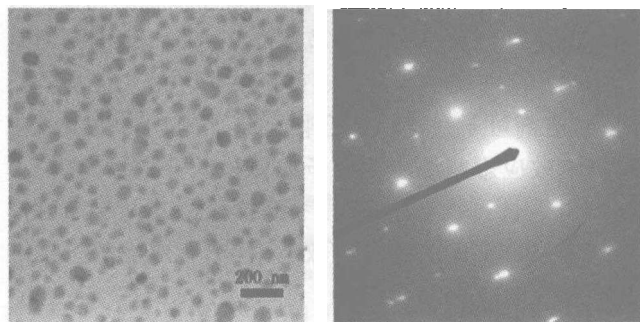


图 1 纳米银颗粒的 TEM 图像及其选区电子衍射图像

Fig.1 TEM image and SAED image of Ag nano-particles

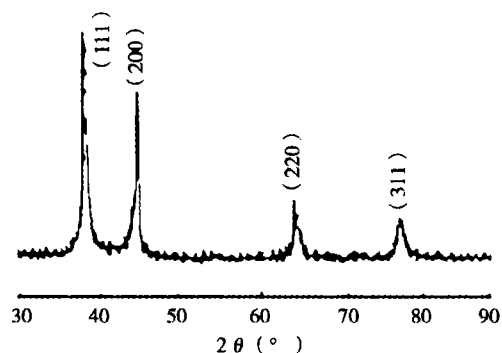


图 2 纳米银颗粒的 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD pattern of Ag nano-particles

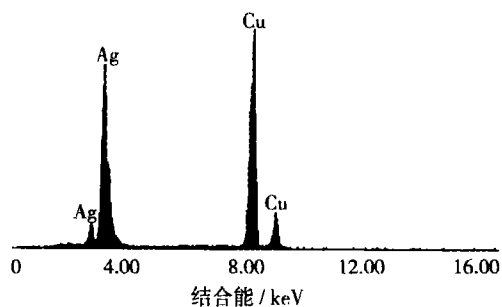


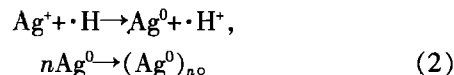
图 3 纳米银颗粒的能谱图

Fig.3 EDS spectrum of Ag nano-particles dropped on a copper

结合 Dhas 等人^[6-7]的研究,超声波直接作用制备纳米银颗粒的机理可以推断为:水分子受超声空化作用,解离成氢自由基和羟基自由基,反应为:



生成的 $\cdot\text{H}$ 具有很强的还原性,能够将 Ag^+ 还原为单质 Ag^0 ,溶液中 Ag^0 很容易聚合成纳米银粒子,反应可表达为:



但也有人认为,水受超声波作用会产生还原性水合电子(e_{aq}^-)、氢自由基($\cdot\text{H}$)和氧化性氢氧自由基($\cdot\text{OH}$),由于 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 具有很强的还原性,可使金属离子被还原,但目前尚无实验证实^[8]。

2.1.2 超声反应时间的影响

为研究超声反应时间对产物形貌的影响,固定 AgNO_3 、氨水、PEG400 溶液浓度不变,通过 TEM 观察不同超声反应时间所得纳米银的结构和形貌(图 4)。

可以看出,纳米银形貌随超声反应时间的变化情况。随着超声反应,纳米银颗粒逐渐生成,反应 5 min

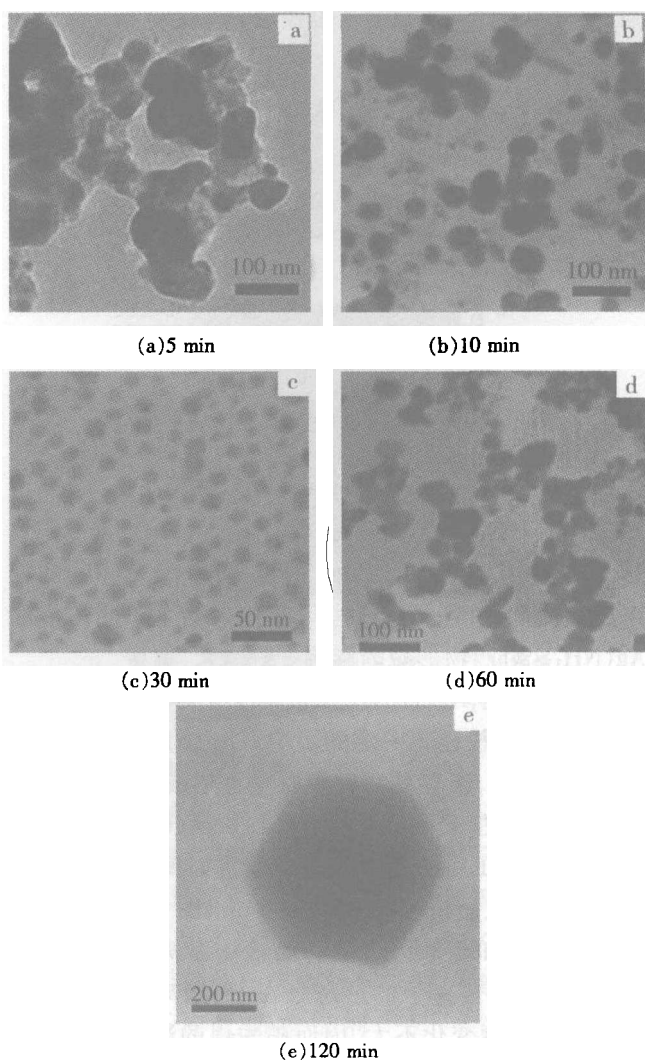


图 4 不同超声时间纳米银颗粒的 TEM 图像

Fig.4 TEM images of Ag nano-particles at different reaction period

时,溶液中逐渐形成胶体银,形状不规则(图4(a));超声反应时间为10 min时,颗粒逐渐生成,慢慢分散,粒径大小在20 nm左右(图4(b));随着超声反应时间的加长,银原子排列趋于整齐,当超声反应30 min时,溶液中生成颗粒粒径为7~8 nm左右(图4(c));随着超声反应时间的增加,颗粒发生团聚现象,1 h时,粒径在20 nm左右;4 h时颗粒团聚严重,粒径在100 nm左右(图4(d))。超声反应2 h时,逐渐形成稳定的六边形结构(图4(e))。

研究纳米银颗粒生长及粒径较为简单的方法是紫外可见吸收光谱,银纳米颗粒一般在400 nm附近表现出一强的吸收峰^[9-10]。图5是AgNO₃与氨水络合后,加入0.01 mol/L的PEG400超声反应时间分别为0、15、30 min时得到的紫外可见光吸收曲线。反应母液在未进行超声处理时,溶液吸光度几乎为零,没有吸收峰;超声处理15 min后逐渐在440 nm处形成吸收峰,随着反应时间的加长,440 nm处的吸收峰的强度也增强,说明单质银的数量随着超声反应时间的增加而增多^[11-12]。随着最大吸收峰的增强,峰的对称性增强,半峰宽减小,说明纳米银颗粒的粒径分布变窄。

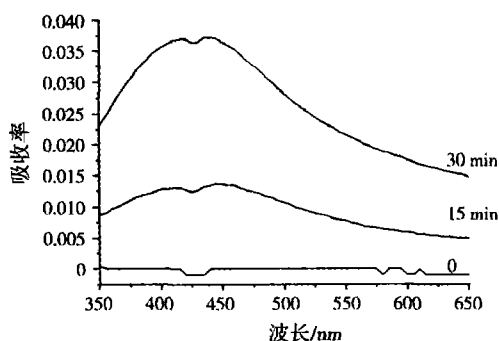


图5 不同超声反应时间样品的UV-vis吸收曲线

Fig.5 UV-visible absorption spectra obtained from the reaction mixture at various times

2.1.3 Ag(NH₃)₂⁺浓度影响

实验中,在相同浓度的PEG400(0.01 mol/L)和超声反应时间(30 min)条件下,我们考察了不同浓度的Ag(NH₃)₂⁺对产物形貌的影响。

实验发现,Ag(NH₃)₂⁺浓度的变化对产物形貌影响不大,对颗粒粒径有一定的影响。Ag(NH₃)₂⁺浓度较大(0.4 mol/L)时,很容易在反应器壁上形成银镜,而且颗粒相对较大,在35 nm左右(图6(a));Ag(NH₃)₂⁺浓度较小(0.004 mol/L)时,相同的超声反应时间(30 min),生成物中颗粒粒径相对较小,约6~7 nm(图6(b))。

硝酸银和氨水络合后,溶液中游离的银离子很少,大都以络合离子的形态存在,而银离子的浓度随硝酸银的浓度变化不大,因而硝酸银的浓度对生成物形貌的影响不大,生成物均以颗粒形态存在,不同浓度硝酸银反应后未发现其他形态纳米银粒子存在。相

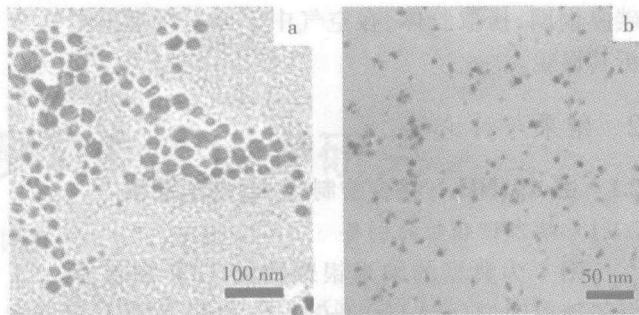


图6 不同浓度的Ag(NH₃)₂⁺反应得到的纳米银颗粒TEM图像

Fig.6 TEM images of Ag nano-particles with Ag(NH₃)₂⁺ of different concentration

同的超声时间,浓度较高的硝酸银超声得到的纳米银颗粒相对较大。

2.1.4 稳定剂的影响

根据能量最低原理^[9],超细纳米粒子具有较大的比表面积,易发生团聚。范德华力的作用亦使粒子趋于团聚;但粒子表面的双电层,可阻止颗粒的团聚。若双电层之间的排斥力大于范德华引力时,粒子就不发生团聚。在母液中加入稳定剂可起到分散和保护的作用,稳定剂可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银粒子的粒径和分散性,在粒子成形与生长过程中,增加了颗粒间的空间位阻,可抑制纳米银粒子无限制的扩散和附着,有效地防止了纳米银颗粒的团聚。

在本实验中还研究了不同浓度的PEG400对颗粒粒径的影响($c(\text{AgNO}_3)=0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,超声30 min),结果如图7。

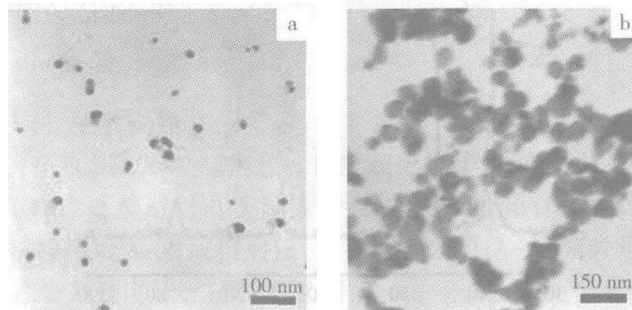


图7 不同浓度稳定剂得到纳米银的TEM图像

Fig.7 TEM images of silver nano-particles with different concentration of stabilizers in the reaction system

加入稳定剂的浓度若偏大(0.1 mol/L),会在颗粒周围形成黏膜包覆颗粒,影响颗粒的正常生长,得到的纳米银颗粒粒径较小且分散(图7(a))。加入分散剂的量过小(1 mmol/L),对颗粒的分散稳定作用不明显,纳米银颗粒会有明显的团聚现象(图7(b))。

2.1.5 温度的影响

实验发现,反应体系的温度对颗粒的分散性、粒径的均匀度有一定的影响。实验中,对相同浓度的AgNO₃、氨水、PEG400,超声反应30 min,分别对比了

反应体系为 20、40、60 ℃ 时纳米银粒子的形态分布及粒径(图 8)。

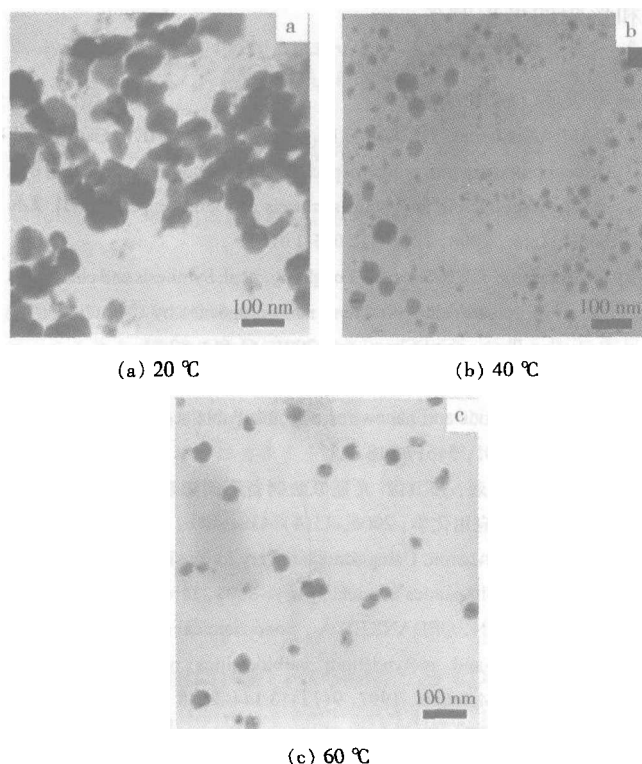


图 8 不同恒温水温度条件下生成纳米银的 TEM 图像

Fig.8 TEM images of Ag nano-particles at different reaction temperature

反应体系温度为 20 ℃ 时,生成颗粒粒径较大,在 50 nm 左右,颗粒还有粘连现象(图 8(a));温度较高时,生成颗粒粒径较小,且颗粒不存在粘连、团聚现象,分散性较好(图 8(b),(c))。结果表明,温度较高时生成纳米银颗粒的粒径较小,其分散性和粒径均匀度较好,但在温度过高时生成颗粒过少,因此不利于纳米银颗粒的制备。

2.2 由 AgNO_3 有机溶剂制备 Ag 纳米颗粒

2.2.1 样品的制备

准确称取或量取一定量的稳定剂,加入到乙二醇中,充分溶解,再称取一定量的硝酸银加入上述混合液中,充分溶解,混匀,以乙二醇定容配成反应母液,将反应母液进行超声处理。

在乙二醇溶剂中加入浓度为 0.01 mol/L 的 PEG400,再加入一定量的 AgNO_3 ,配制成 0.01 mol/L 的 AgNO_3 反应母液,超声反应 2 h 得到的纳米银颗粒如图 9 所示。可以看出,颗粒分布均匀,粒径在 30 nm 左右。从纳米银颗粒的选区电子衍射图像看出,颗粒结晶较好。

2.2.2 超声时间的影响

考察了不同超声反应时间对产物形貌的影响,在乙二醇溶剂中加入相同浓度的 PEG400,再加入一定量 AgNO_3 混合后,配制成 0.01 mol/L 的 AgNO_3 反应母

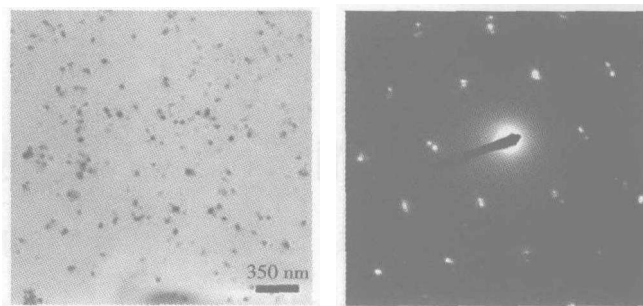


图 9 有机溶液体系得到的纳米银粒子的 TEM 图像及其选区电子衍射图像

Fig.9 TEM images of Ag nano-particles in organic solution and SAED images of Ag nano-particles

液,超声反应产物形貌如图 10。可以看出,反应初期生成颗粒较少(图 10(a)),随着反应时间的加长,纳米银颗粒逐渐增多(图 10(b)),反应 4 h 后,纳米银粒子大多以六边形结构存在(图 10(c))。这与水溶液络合体系的结论一致,随着超声反应时间的加长,颗粒逐渐形成较为稳定的六边形结构。

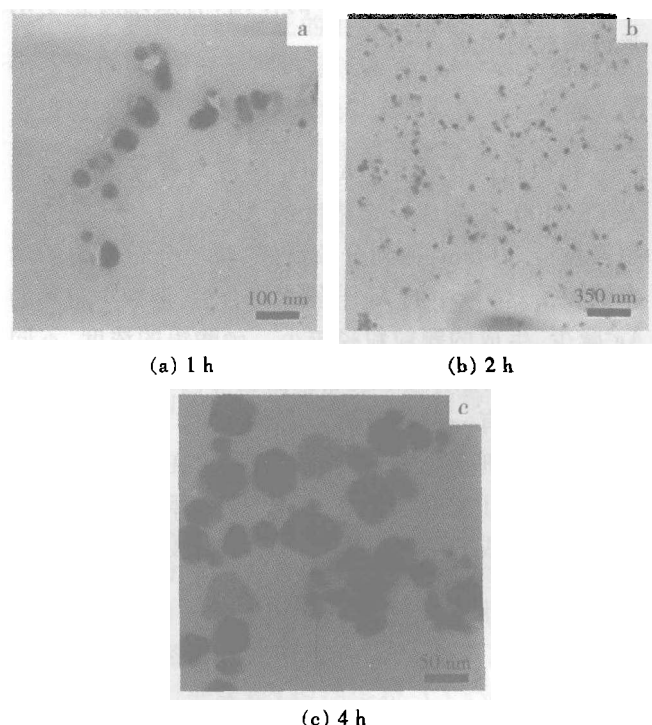


图 10 不同超声时间纳米银颗粒的 TEM 图像

Fig.10 TEM images of Ag nano-particles at different reaction period

2.2.3 稳定剂的影响

在水溶液反应体系中,母液中加入稳定剂可起到分散和保护的作用,可抑制纳米银粒子无限制的扩散和附着,有效地防止了纳米银颗粒的团聚。

实验中,为考察稳定剂在纳米银粒子形成中的作用,称取相同量的硝酸银溶解于异丙醇溶液中,其中一个样品不加任何稳定剂,另一个样品中加入 PEG400,超声处理 1 h,得到了图 11 所示的纳米银粒子。未加入稳定剂得到的纳米银颗粒粒径大小不均

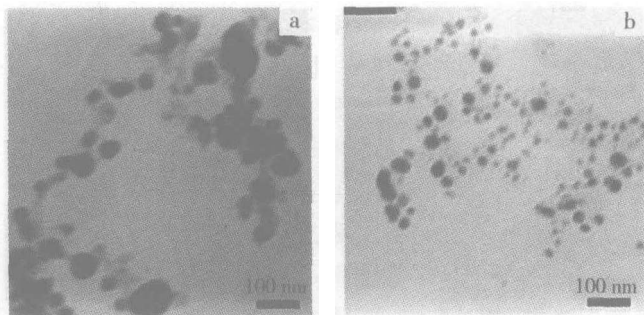


图 11 未加入稳定剂与加入稳定剂得到的纳米银粒子的 TEM 图像

Fig.11 TEM images of Ag nano-particles with and without stabilizer agent

匀,颗粒有较明显的粘连、团聚现象(图 11(a));加入稳定剂后得到的纳米银粒子,颗粒粒径相对均匀,粒径相对较小,且颗粒分散(图 11(b))。

结果表明,稳定剂可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银粒子的粒径和分散性,在粒子成形与生长过程中,增加了颗粒间的空间位阻,起到了分散和保护的作用,有效地防止了纳米银颗粒的团聚。

3 结论

利用超声化学法, AgNO_3 溶液与氨水络合后加入 PEG400,配制成一定浓度的 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 反应母液,超声反应 30 min,得到分散性好、粒径分布均匀的纳米银粒子。溶液中的 Ag^+ 与氨水络合后,溶液中游离的 Ag^+ 减少,生成的颗粒粒径较小。硝酸银的浓度、不同的稳定剂、稳定剂的浓度以及温度等因素均对纳米银粒子的形成有一定的影响。

有机溶剂本身有一定的黏稠度,在超声过程中,其黏度影响了空化气泡的生长、爆破,降低了空化效应。反应生成的纳米银颗粒相比较硝酸银-水溶液反应明显减少。

所以,反应温度、超声时间、溶剂种类、稳定剂浓度都可以影响纳米银粒子的形貌,从而可以实现粒径和形貌的可控制备。

参考文献(References):

- [1] DAMIAN Aherne, DEIRDRE M Ledwith, MATTHEW Gara, et al. Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature[J]. Adv Funct Mater, 2008, 18(10):2 005-2 016
- [2] LIU Huarong, GE Xuewu, NI Yonghong, et al. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile silver nanocomposites by C-irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 61 (1):89-91
- [3] JANA N R, GEARHEART L, MURPHY C J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio[J]. Chem Commun, 2001, 5:617-618
- [4] 姚素薇, 曹艳蕊, 张卫国. 光还原法制备不同形貌银纳米粒子及其形成机理[J]. 应用化学, 2006, 23(4):438-440
- [5] GEDANKEN Aharon. Using sonochemistry for the fabrication of nano-materials[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11 (2):47-55
- [6] ARUL DHAS N, GEDANKEN A. Sonochemical synthesis of molybdenum oxide-and molybdenum carbide-silica nanocomposites [J]. Chemistry of Materials, 1997, 9(12):3 144-3 148
- [7] SUSLICK S, PRICE G J. Applications of ultrasound to materials chemistry [J]. Annual Review of Materials Science, 1999, 29:295-326
- [8] 范荣桂, 徐国财, 熊金钰. 超声条件下纳米 Ag 粒子制备与晶形分析[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 24(2):261-264
- [9] MULVANEY P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles[J]. Langmuir, 1996, 12:788-800
- [10] MAIYALAGAN T. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of silver nanorods towards the reduction of benzyl chloride[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 340:191-195
- [11] 付小锋, 邹化民, 周利, 等. 多羟基化合物法制备五次季晶银纳米线的生长机理[J]. 物理化学学报, 2008, 24(5):781-787
- [12] JIANG Guohua, WANG Li, CHEN Tao, et al. Preparation and characterization of dendritic silver nanoparticles[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(7):1 681-1 683