

文章编号 :1000-2278(2011)03-0453-04

纳米银粒子的制备及其催化性能的研究

李菊梅

(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院,江西 景德镇 333001)

摘要

采用化学还原的方法,以聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂,硼氢化钠为还原剂合成了纳米级银粒子。TEM和XRD分析表明所制备的银纳米粒子粒径分布窄,其平均粒径为15nm左右,且具有较高的结晶度。进一步催化硼氢化钠还原甲苯胺蓝的实验表明该银溶胶具有较高的催化活性。

关键词 银纳米粒子;硼氢化钠;聚乙烯吡咯烷酮;甲苯胺蓝

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

0 引言

银纳米粒子由于具有独特的光学、电学、声学、催化和化学反应性质,而在许多领域具有广阔的应用前景。例如(1)纳米银粒子具有很强的杀菌能力、良好的生物兼容性和表面易修饰等优点,可以应用于抗菌材料、生物标记、生物分离、纯化等方面(2)纳米银粒子具有很高的表面活性、表面能、催化活性,可以用作光电器件、催化剂材料、低温超导材料、防静电材料、电子浆料和生物传感器材料等^[1-3]。因而近年来,银纳米粒子的研究日益受到了人们广泛的关注。银纳米粒子的制备方法分为物理法和化学法,化学还原法由于具有工艺简单、操作方便等优点而成为目前制备银纳米粒子最常用的方法,其中最著名的方法是聚醇还原法(polyol method)^[3-5],即采用PVP为保护剂,乙二醇为还原剂和溶剂,在水热反应釜中于200~300℃下合成银纳米粒子。但是该方法对反应设备要求苛刻,比如需要耐高温高压的四氟乙烯内衬反应釜,能耗较高(200℃以上的反应温度),中间过程不能控制,反应产量低,难以大批量制备。因此开发一种简单、经济,可以工业化生产的方法仍然面临着挑战。本文采用硼氢化钠为还原剂,PVP为保护剂,在室温下合成了粒径小,窄粒径分布,稳定性好的纳米级银粒子,该方法

反应条件温和,能耗低,重复性好,可以大规模制备。并将其作为催化剂,实施了降解甲苯胺蓝的实验,实验结果表明该银溶胶具有较高的催化性能。

1 实验

1.1 实验原料

硝酸银(AgNO_3 , >99.8%),聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30,平均分子量40000),硼氢化钠(NaBH_4),甲苯胺蓝(TB)均从上海化学试剂厂购买。所有的实验均使用去离子水。

1.2 银纳米粒子的制备

首先将10mL 0.02mol/L硝酸银水溶液和10mL 3% PVP水溶液加入一个50ml的圆底烧瓶,然后加入磁力搅拌子,在室温下搅拌2h,使得银离子充分的与PVP链上的N原子络合,形成成核位点。最后边搅拌,边慢慢滴加10mL 0.01%硼氢化钠水溶液,随着硼氢化钠溶液的加入,反应溶液逐渐由无色变为亮黄色。

1.3 样品的表征方法

用H-600(Hitachi,日本)型透射电子显微镜(Transmission electron microscope,TEM)观察银纳米粒子的形貌和粒径,加速电压为75kV。样品的制备方法用微量移液器移取5 μ L用水稀释后的银溶胶,滴于镀有碳/高分子膜的铜网上,室温下干燥后即用于

收稿日期 2011-03-17

通讯联系人:E-mail:jumeili2006@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

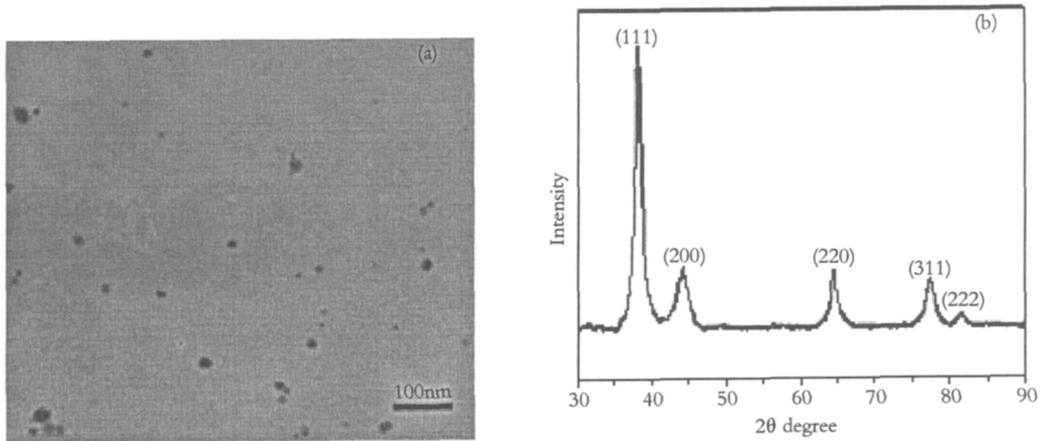


图1 银纳米粒子的TEM图(a)和XRD图谱(b)

Fig.1 TEM photo (a) and XRD spectrum (b) of silver nanoparticles

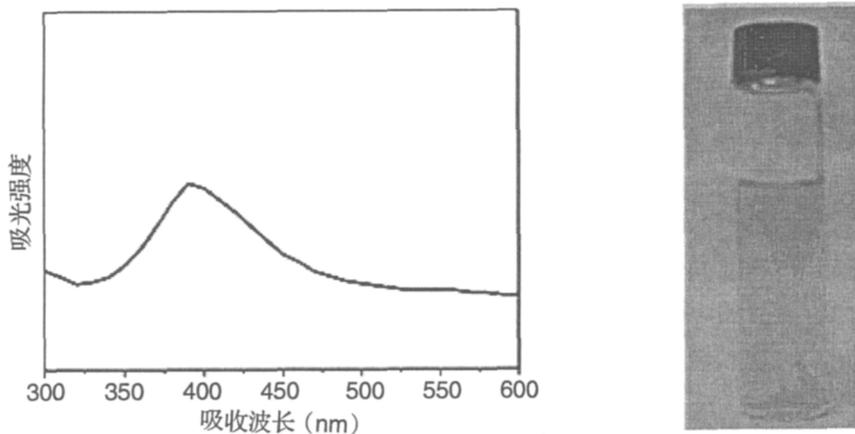


图2 银纳米粒子的UV-vis吸收光谱和水溶液的照片

Fig.2 UV-vis absorption spectrum and photograph of silver nanoparticles in water

观察。

用UV-3150(Shimadzu,日本)型紫外-可见分光光度计(Ultraviolet-visible, UV-vis)分析银溶胶的光学性质。测试方法为将银溶胶3mL加入石英比色皿中后,置于光谱仪样品槽中测量,对比槽中为加入去离子水的石英比色皿。光谱仪扫描范围为300~800nm。

用BRUKERD-8XAdvance型X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析银纳米粉体的相结构, Cu K α 辐射($\lambda = 0.1542\text{nm}$), 扫描步宽为0.02, 扫描范围 2θ 为 $30^\circ \sim 90^\circ$ 。粉体的平均晶粒尺寸采用谢乐公式^[6]计算:

$$d = (K\lambda) / (B\cos\theta) \quad (1)$$

其中, d 为平均晶粒尺寸, K 为谢乐常数(对于半峰宽 $k=0.89$), λ 为X射线波长, B 为衍射峰的半高宽, θ 为对应的衍射角。

2 结果与讨论

2.1 银纳米粒子的表征

图1a为银纳米粒子的TEM照片。从照片可以明显的看出所制备的银纳米粒子具有高度的单分散性, 其平均粒径为15nm, 且粒径分布均一。图1b给出了银纳米粒子粉体的XRD谱图。谱图中显示了五个清晰的、尖锐的衍射峰, 其 2θ 值分别为 38° 、 44.2° 、 64.4° 、 77.5° 和 81.7° , 分别对应于典型的纯银面心立方(fcc)晶体结构的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面衍射峰, 与银的标准谱图(JCPDS 0420783)一致^[5]。且其衍射峰有明显的宽化现象, 表明银粒子粒径较小, 由谢乐公式计算得到的平均晶粒尺寸为17.4nm, 与TEM照片显示的结果十分吻合。进一步用紫外-可见分光光度计表征了所制备银溶胶的光学性质, 由

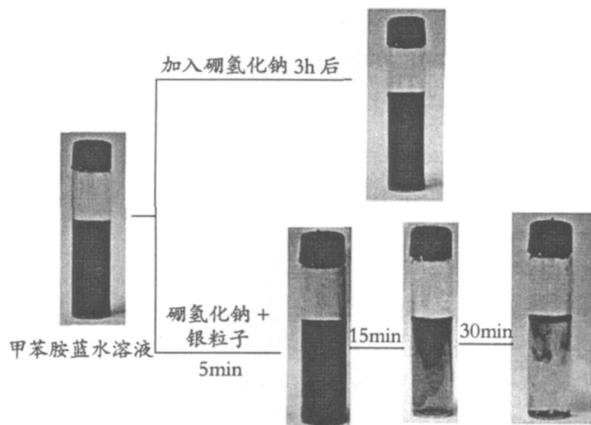


图3 甲苯胺蓝溶液,加入硼氢化钠 3h,加入银溶胶 5min, 15min, 30min 后的照片

Fig.3 Photographs of TB, with NaBH₄ for 3h, and with Ag nanoparticles for 5min, 15min and 30min

图2可见,所制备的银溶胶,在390nm左右出现了很强的吸收峰,这是典型的粒径为10~20nm球形银纳米粒子的紫外特征吸收峰,与文献[7,8]报道的基本一致,且银溶胶为亮黄色(见图2左)。以上表征结果表明采用本文所报道的方法,可以制备粒径分布均一,稳定性高,结晶性能优良的银纳米粒子。

2.2 银纳米粒子的催化性能研究

银纳米粒子由于其纳米尺寸效应,具有较高的比表面积,比表面能和催化活性。本文以硼氢化钠还原甲苯胺蓝为实验模型,考察了银纳米粒子的催化性能。首先将硼氢化钠和甲苯胺蓝溶液混合,在室温下反应3h后,溶液的颜色基本没变化,仍为甲苯胺蓝的亮蓝色(见图4),表明甲苯胺蓝未被还原。但是当在反应溶液中加入1mL银纳米粒子溶胶后,5min后溶液的颜色即变浅,30min后蓝色几乎消失。图5为反应溶液的紫外吸收光谱,曲线a为甲苯胺蓝溶液的吸收曲线,曲线b为在甲苯胺蓝溶液中加入硼氢化钠溶液3h后的吸收光谱,其显示了很强的甲苯胺蓝的特征吸收峰(最大吸收波长为584nm),且吸收峰的强度与甲苯胺蓝溶液的强度基本相同,表明室温下,硼氢化钠几乎不能还原甲苯胺蓝;曲线c、d、e分别为在反应液中加入1mL银纳米溶胶5min、15min、30min后溶液的紫外吸收光谱,图中只显示了微弱的甲苯胺蓝的特征吸收峰,表明甲苯胺蓝染料几乎完全消失了。以上实验结果表明,本文所制备的银纳米粒子具有很高的催化活性,可以广泛应用于污水的处理,环境保

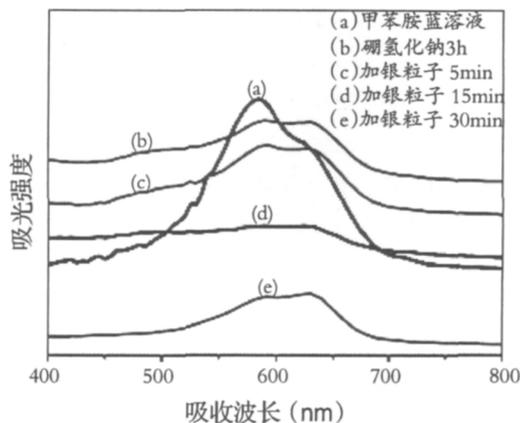


图4 甲苯胺蓝的紫外吸收光谱(a),以及加入硼氢化钠后3h(b),加入银溶胶后5min(c),15min(d),30min(e)的紫外吸收光谱

Fig.4 UV-vis absorbance spectrum of TB (a), with NaBH₄ for 3h (b), with Ag nanoparticles for 5min (c), 15min (d) and 30min (e)

护等领域。

3 结论

本文利用聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂,硼氢化钠为还原剂,在室温下成功的制备了银纳米粒子。该方法简单,经济,重复性好,可以工业化生产。并用TEM, XRD, UV-vis表征了银纳米粒子的形貌,晶型和光学性质,结果表明所制备的银纳米粒子具有单分散性,高稳定性,粒径分布窄和高结晶度等特征。并进一步使用该银纳米粒子催化硼氢化钠还原甲苯胺蓝染料,实验结果表明银纳米粒子具有很高的催化活性。

参考文献

- 凌绍明.银纳米粒子的绿色合成及其光谱特性.化学世界,2010,(6):327~329
- 王静,刘亚君,胡爱云,顾维闰,孙龙.单分散的银纳米粒子的制备及表征.江苏科技大学学报(自然科学版),2010,24(4):350~352
- 张万忠,乔学亮,陈建国.银纳米材料的可控合成研究.稀有金属材料加工,2008,37(11):2059~2063
- SILVERT P Y, HERRERA U R, DUVAUCHELLE N, et al. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1: Synthesis and characterization. J. Mater. Chem., 1996, 6: 573~577

- 5 LIANG Hongyan, WANG Wenzhong, HUANG Yingzhou, et al. Controlled synthesis of uniform silver nanospheres. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 7427~7413
- 6 WANG Chao, HOU Yudong, WU Ningning. Preparation and phase transformation of $(\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$ nano-powders derived from sol-gel process. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67 (3): 203~207
- 7 SOLOMON S D, BAHADORY M, RUTKOWSKY S A. synthesis and study of silver nanoparticles. *J. Chem. Educ.*, 2007, 84(2): 322~325
- 8 MAYER A B R, GREBNER W, WANNEMACHER R. Preparation of silver-latex composites. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 7278~7285

Preparation and Catalytic Activity of Silver Nanoparticles

LI Jumei

(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen Jiangxi 333001, China)

Abstract

With polyvinyl pyrrolidone (PVP) as stabilizer and sodium tetrahydroborate as reducer, silver nanoparticles were synthesized by chemical reduction method. The morphology, size and crystallinity of silver nanoparticles were investigated by TEM and XRD. The results showed that the silver nanoparticles are highly monodisperse, stable and greatly crystallized with the average diameter of around 15nm. The experiment of toluidine blue (TB) reduced by sodium tetrahydroborate utilizing silver nanoparticles as catalysts indicated the as-prepared silver nanoparticles have high catalyzing activity.

Key words silver nanoparticle; sodium tetrahydroborate; polyvinyl pyrrolidone; toluidine blue