

PVP保护下纳米银颗粒的液相化学还原法制备及表征

王春霞¹, 李英琳^{1*}, 徐磊²

(1. 天津工业大学 纺织学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 以PVP为表面活性剂, 甲酸铵为还原剂, 采用液相还原法制备了纳米银颗粒。采用X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)对所制备样品进行表征。结果显示: 当PVP与AgNO₃的质量比为2.2:1, 陈化时间24 h, 得到立方块和六棱柱的银混合颗粒。

关键词: 纳米化学; 纳米银; 化学还原法; PVP; 陈化时间

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0030-05

Synthesis and Characterization of Silver Nano-particles by Liquid Phase Chemical Deoxidization Method under the Protection of PVP

WANG Chunxia¹, LI Yinglin^{1*}, XU Lei²

(1. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Nano-silver particles were prepared by using polyvinyl pyrrolidone as the dispersing agent and ammonium as the reducing agent. The resulting specimens were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and UV-Vis adsorption spectrum. The result revealed that a mixture of cube and hexagonal prisms of nano-silver particles was obtained when the mass ratio of PVP to AgNO₃ was 2.2:1 and the aging time was 24 hours.

Key words: nanochemistry; nano-particles; chemical reduction method; PVP; aging time

纳米银作为贵金属纳米材料的一种, 具有比表面积大, 表面活性高, 导电性优异, 催化性良好等优点^[1], 在物理、化学、生物等方面具有显著的优势, 包括表面增强拉曼散射^[2]、导电^[3]、催化^[4]、传感^[5]以及广谱抗菌活性^[6]等。近年来, 纳米银的特殊性质被日益深入地了解, 并在微电子材料^[7]、催化材料, 低温超导材料、电子浆料、电极材料、光学材料、传感器等工业领域得到广泛应用, 此外, 其优良的抗菌性愈发受到人们的重视^[8], 成为新型功能材料的研究热点。

国内外关于纳米银的制备和可控性研究已经有了大量的报道^[9], 常用的制备方法包括水热法^[10]、凝胶溶胶法、微乳液法^[11]、模板法^[12]、电还原^[13]、

光还原^[14]、超声还原^[15]等化学还原法, 生物法^[16], 以及球磨法、磁控溅射法等物理方法。化学还原法由于其设备简单、操作方便、投入少、易控制, 是实验室条件下制备纳米银的主要方法。然而, 化学法制备纳米银也存在容易发生聚集, 多包含杂质, 且不易转移与组装。从而影响纳米银的物理特性和功能。

本文利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为银的水相分散剂, 在水热化学还原环境中, 控制银晶体的生长, 使之形成尺寸稳定的纳米微晶, 通过改变PVP的添加量与反应过程产物监控, 研究PVP对纳米银晶体成核生长的影响。

收稿日期: 2014-03-17

基金项目: 天津工业大学青年教师基金项目(029986)。

第一作者: 王春霞, 女, 硕士, 研究方向: 银浆涂层导电纤维的制备。E-mail: chun18462@163.com

*通讯作者: 李英琳, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 智能化服装。E-mail: tx8875@126.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

AgNO₃(天津市赢达稀贵化学试剂厂); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K=30, 天津市光复精细化工研究所); 甲酸铵(天津市大茂化学试剂厂)。所用试剂均为分析纯。

1.1.2 实验仪器

T-1000 型电子天平(常熟双杰测试仪器厂); 恒温磁力搅拌水浴(巩义市科瑞仪器有限公司); CQX25-06 型超声清洗仪(上海必能信超声波有限公司); TGL-16 型高速离心机(苏州市莱顿科学仪器有限公司); DZF-6020 真空干燥箱(上海向帆仪器有限公司); VIS-723 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); 透射电子显微镜(H7650, 日本日立公司); X 射线衍射仪(D8 Discover GADDS, 美国 Bruker AXS 公司)。

1.2 实验步骤

室温下, 将 31.5 g/L PVP 溶液加入 17 g/L 的 AgNO₃ 溶液中, 磁力搅拌均匀, 配制 20 mL 0.5 mol/L 的甲酸铵溶液, 并将甲酸铵溶液在搅拌状态下以平均每分钟 55 滴的速度先快后慢滴加至 AgNO₃ 与 PVP 的混合溶液中, 30℃恒温磁力搅拌(速度 300 r/min)下反应 1 h, 陈化 24 h 后, 以 8000 r/min 的速度离心 15 min, 将反应产物用去离子水、无水乙醇分别洗涤 3 次后真空干燥。

1.3 样品表征

在还原反应的过程中每 15 min 取样液一次, 稀释后用于紫外-可见光分光光度计测试。

将少许所制样液添加一定量无水乙醇超声分散后, 用镊子夹取有碳支持膜的铜网在稀释溶液中捞取 2~3 次, 干燥后作为透射电子显微镜(加速电压 100 kV)样品, 用于观察纳米银的形貌与分散情况。

将所制样液真空干燥、研磨后作为 X 射线衍射样品, 用于测试纳米银晶相结构。X 射线衍射仪使用 Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为所得产物的 X 射线衍射图谱。

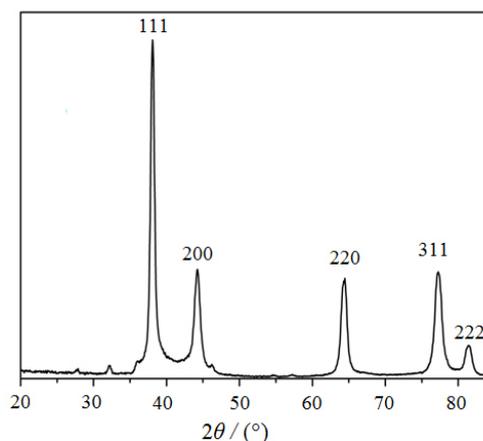


图 1 制备粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the resulting powders

由图 1 可以看出, 在 2θ 为 38.1°, 44.25°, 64.45°, 77.25°, 81.5° 处有明显的衍射峰, 与 JCPDS (No. 04-0783) 标准卡片数据一致, 分别对应 <111>、<200>、<220>、<311>、<222> 晶面, 说明生成的单质银呈面心立方晶相。图中衍射峰尖锐表明制备的纳米银具有较好的结晶性。

图 2 为所制备纳米银的透射电子显微镜图像。由图 2 可见, 本方法所制备的纳米银为立方块和棱柱的混合物。

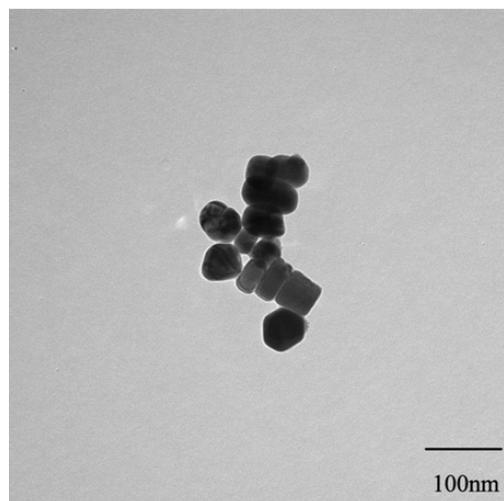


图 2 制备样品的 TEM 图

Fig.2 TEM graph of the resulting sample

2.2 紫外-可见光光谱(UV-Vis)分析

价带电子与电磁场相互作用而产生连续振动, 即表面等离子体共振(surface plasma resonance, SPR), 从而导致某些尺寸范围内的金属纳米颗粒在

紫外可见光区吸收带的产生,这是纳米颗粒的量子尺寸效应的体现^[17]。介电环境、颗粒间偶极子之间的相互作用、银颗粒的形状和团聚程度等诸多因素影响着表面等离子共振吸收带的峰值^[18]。

图 3 为不同反应时间的紫外-可见光吸收光谱。

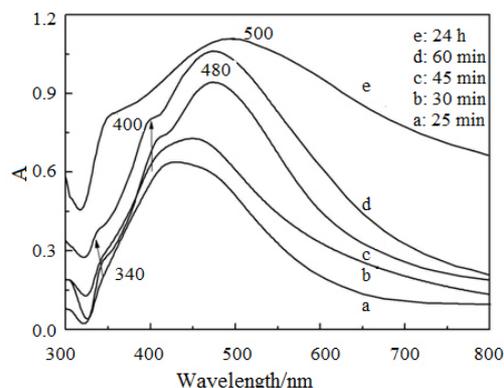


图 3 化学还原反应过程及陈化后的紫外-可见光光谱

Fig.3 UV-Vis adsorption spectrum during the reaction process and after aging

由图 3 可见,随着反应时间的增长,所制得样品的吸收峰强度逐渐增大,说明随着反应的进行, Ag^+ 被不断还原成单质 Ag,生成的纳米银颗粒增多。不同尺寸的纳米颗粒吸收峰中心波长位置不同,由球形势阱模型^[19]可知粒子半径越大,能量级间隔越

小,对应的吸收峰中心波长越长。吸收峰在前 45 min 有较明显红移,在此之后红移程度相对变小,这反映了纳米银由反应前期银颗粒迅速长大到后期尺寸趋于稳定的过程,随着反应时间的增长,初始生成小尺寸的银粒子逐渐长大,并且银颗粒在前期生长较快,银颗粒数量迅速增加,粒径迅速增大。随着反应时间的增长,吸收峰逐渐变窄,说明银粒径分布逐渐变窄,即颗粒均匀度逐渐提高。

表面等离子共振带随着反应时间增长发生红移,在 340 和 400 nm 处都有弱的肩峰的出现,银颗粒形状的变化在吸收峰中有所体现,球形纳米银有一个吸收峰,而各向异性的纳米银由于形状的不同,有 2 个甚至更多的吸收峰^[20]。Wiley 制备的 80 nm 的立方银的等离子共振吸收峰出现在 470 nm,在 350 和 400 nm 处有 2 处肩峰^[21],本文制备的样品由于粒径的差异和棱柱纳米银的共存导致吸收峰出现略微红移的现象。

2.3 不同质量比制备的纳米银的 TEM 图像

从图 3 中陈化 24 h 后的吸收光谱曲线上可见共振吸收的频带变宽,吸收峰稍微红移,这是由于陈化作用小颗粒溶解,大颗粒长大。吸收峰由 3 个减少为 2 个,可能的原因是纳米银形状发生改变。为此,对陈化后的纳米银进行了形貌观察,图 4 为不同质量比(PVP: AgNO_3)制备的纳米银经陈化后的 TEM 图像。

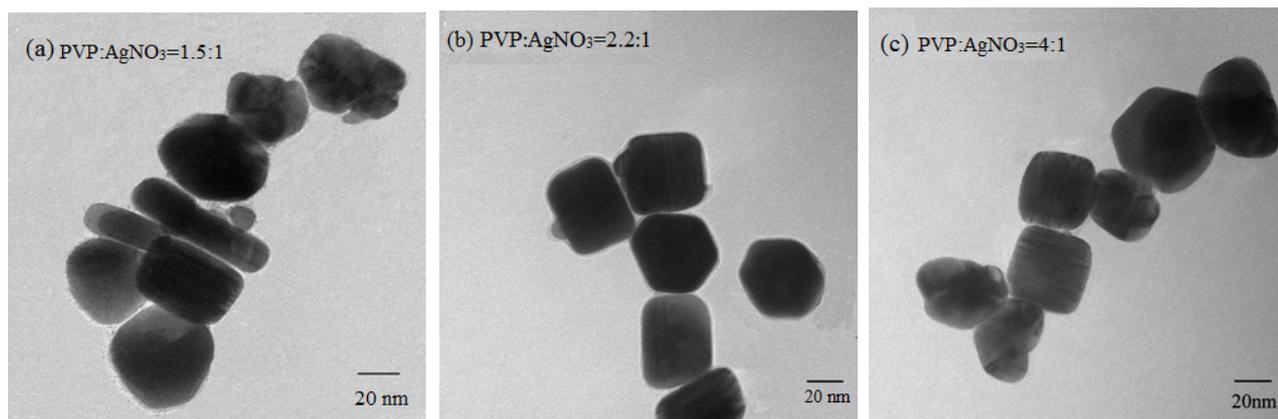


图 4 不同质量比制得样品的透射电子显微镜图

Fig.4 TEM of silver nanoparticles prepared by different mass ratio

与图 2 相比,可以发现陈化后其形貌更加规则,主要为立方块、六棱柱型,尺寸较均一,说明陈化有助于银形成完整的晶态。同时,陈化过程也有助于银晶态颗粒表面吸附的杂质离子脱离开来,而银

颗粒生长是动力学受控的复杂过程,受表面活性剂的诱导、还原剂还原能力的影响,使银颗粒形状有可能发生变化^[22]。纳米银经历成核长大的过程中,由于甲酸铵的还原性较弱,晶核长大速率相对较慢。

此外,各晶面的表面活性的差异,表面活性剂吸附晶核的某些晶面时,诱导未吸附的晶面生长几率增大,从而使银生长成为各向异性的纳米材料^[23]。Xia^[24]认为当晶种是单晶结构时,可以形成八面体、棱柱、立方体结构的纳米晶,晶体沿 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向的生长速率比值不同,得到的晶体形状不同。

从图 4 还可以发现, PVP 与 AgNO_3 质量比对颗粒形状有很大的影响:当质量比较小 (1.5:1) 时,即溶液中 PVP 浓度较小,银颗粒形貌不均一,呈现出棒状、不规则片状、块状银颗粒共存的状态[如图 4(a)];当 PVP 浓度较大时 (4:1),较多的 PVP 会抑制优先生长晶面如 $\langle 111 \rangle$ 面的生长,使各个晶面生长较平衡,最终趋于形成球状银颗粒;当 PVP 与 AgNO_3 物质的量适中时 (2.2:1),可得到立方块和棱柱型的纳米银混合物[如图 4(b)]。

3 结论

(1) 以甲酸铵为还原剂,以 PVP 为表面活性剂,在 30°C 的 AgNO_3 溶液中搅拌制备纳米银颗粒, XRD 和 TEM 表征结果显示所制备的纳米银结晶性能良好,纯度较高。

(2) PVP 与 AgNO_3 的质量比影响着银颗粒的形貌均一性, PVP 的浓度不同导致着其对晶面的包覆程度的差异,从而影响银颗粒生长的取向;浓度较大的 PVP 制备的银颗粒尺寸更加均匀。

(3) 陈化能够使制备的单质银外型更接近立方形,当 PVP 与 AgNO_3 的质量比为 2.2:1 时,陈化 24 h 得到相貌相对均一的银立方块和六棱柱型银的混合物。

参考文献:

- [1] Li L S, Hu J T, Yang W D, et al. Band gap variation of size and shape-controlled colloidal CdSe quantum rods[J]. *Nano Letters*, 2001, 1(7): 349-351.
- [2] 司民真, 方炎, 彭家林, 等. 电解法制备纳米银溶胶及其 SERS 活性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(5): 948-952.
Si M, Fang Y, Peng J, et al. Nano-silver colloids prepared by electrolysis and research on its SERS activity[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(5): 948-952.
- [3] Tai Y, Yang Z. Preparation of stable aqueous conductive ink with silver nanoflakes and its application on paper-based flexible electronics[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2012, 44(5): 529-534.
- [4] Lee C L, Syu C M, Chiou H P, et al. High-yield, size-controlled synthesis of silver nanoplates and their applications as methanol-tolerant electrocatalysts in oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(17): 10502-10512.
- [5] Le Guevel X, Wang F Y, Stranik O, et al. Synthesis, stabilization, and functionalization of silver nanoplates for biosensor applications[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(37): 16380-16386.
- [6] Foltynowicz Z, Gwiazdowska D, Rodewald D, et al. Antimicrobial properties of socks protected with silver nanoparticles[J]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2013, 21(5): 91-96.
- [7] 高雯雯, 兰新哲, 宋永辉, 等. 化学法制备形状可控纳米银的研究进展[J]. *贵金属*, 2009, 30(2): 64-74.
Gao W, Lan X, Song Y, et al. Research and development in preparation of shape-controlled silver nanoparticles by chemical methods[J]. *Precious Metals*, 2009, 30(2): 64-74.
- [8] 徐光年, 乔学亮, 邱小林, 等. 单分散球形纳米银粒子的制备新方法及其抗菌性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(9): 1669-1672.
Xu G, Qiao X, Qiu X, et al. New method about the preparation of single dispersion spheric silver nanoparticles and its antibacterial property[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(9): 1669-1672.
- [9] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. *Science*, 2002, 298(5601): 2176-2179.
- [10] 牛曼, 蒋阳. 乙醇热还原法制备形状可控 Ag 纳米颗粒[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2007, 12(3): 183-186.
Niu M, Jiang Y. Ethanol-thermal reduction synthesis of silver nanoparticles with controllable shapes[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2007, 12(3): 183-186.
- [11] 张万忠, 乔学亮, 陈建国. 纳米银的合成与表征——三种微乳体系的比较研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 30(7): 1254-1258.
Zhang W, Qiao X, Chen J. Synthesis and characterization of silver nanoparticles: a comparison study of three microemulsion systems[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(9): 1669-1672.
- [12] Chen S H, Carroll D L. Silver nanoplates: Size control in two dimensions and formation mechanisms[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(18): 5500-5506.
- [13] Jiang L P, Xu S, Zhu J M, et al. Ultrasonic-assisted

- synthesis of monodisperse single-crystalline silver nanoplates and gold nanorings[J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(19): 5877-5883.
- [14] 张伟, 谈发堂, 乔学亮, 等. 光化学还原法制备纳米银溶胶[J]. *材料导报*, 2012, 26(12): 32-35.
Zhang W, Tan F, Qiao X, et al. Preparation of nano-silver sol by photochemical reduction method[J]. *Materials Review*, 2012, 26(12): 32-35.
- [15] 邵丽, 王西奎, 国伟林, 等. 超声化学法制备树枝状纳米银的研究[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(10): 1824-1828.
Shao L, Wang X, Guo W, et al. Sonochemical synthesis of silver dendrites nanostructures from AgNO_3 aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(10): 1824-1828.
- [16] 白红娟, 贾万利. 固定化球形红细菌生物合成银纳米材料及其抑菌性能研究[J]. *贵金属*, 2013, 34(2): 8-12.
Bai H, Jia W. Biological synthesis of silver nanomaterials using immobilized rhodobacter sphaeroides and their antimicrobial activities[J]. *Precious Metals*, 2013, 34(2): 8-12.
- [17] Alvarez M M, Khoury J T, Schaaff T G, et al. Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(19): 3706-3712.
- [18] Sarkar A, Kapoor S, Mukherjee T. Synthesis of silver nanoprisms in formamide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287(2): 496-500.
- [19] 季淑莉, 司民真, 苗润才. 纳米银粒子的量子尺寸效应[J]. *光子学报*, 1999, 28(1): 94-96.
Ji S, Si M, Miao R. Quantum size effect of silver nanoparticle[J]. *Acta Photonica Sinica*, 1999, 28(1): 94-96.
- [20] Deivaraj T C, Lala N L, Lee J Y. Solvent-induced shape evolution of PVP protected spherical silver nanoparticles into triangular nanoplates and nanorods[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 289(2): 402-409.
- [21] Wiley B, Sun Y G, Mayers B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005, 11(2): 454-463.
- [22] 彭美勋, 沈湘黔, 危亚辉. 球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 控制结晶过程中的陈化研究[J]. *材料导报*, 2007, 21(11): 121-124.
Peng M, Shen X, Wei Y. Study on aging during controlled crystallization processes of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [J]. *Materials Review*, 2007, 21(11): 121-124.
- [23] 高敏杰, 孙磊, 王治华, 等. 各向异性银纳米材料的制备及生长机制研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(11): 45-50.
Gao M, Sun L, Wang Z, et al. Progress on the preparation and growth mechanism of anisotropic silver nanomaterials[J]. *Materials Review*, 2012, 26(11): 45-50.
- [24] Xia Y, Xiong Y, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(1): 60-103.