纳米银复合粒子空腔核-壳结构的表征

向奇志¹,吴燕^{2*},符嫦娥¹,陈婉¹

(1. 江苏开放大学 环境与生态学院,南京 210048; 2. 天津科技大学 材料科学与化学工程学院,天津 300457)

摘要:细化完善了带空腔结构的核-壳纳米银粒子的制备方法。用红外光谱、X射线衍射和分散性 试验对制备过程中的纳米银、银/聚苯乙烯微粒、银/聚苯乙烯/银微粒和中空微粒的结构进行表征。
结果表明,所制备的 Ag/PS/Ag 与中空纳米银微粒是复合微粒,而不是简单的混合物。
关键词:金属材料;纳米银;空腔核-壳结构;自组装
中图分类号:TG146.3⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)04-0035-04

Characterization of the Core-Shell and Hollow Structure in Nano-silver Composite Particles

XIANG Qizhi¹, WU Yan^{2*}, FU Change¹, CHEN Wan¹

(1. College of Environment and Ecology, Jiangsu Open University, Nanjing 210019, China;

2. College of Material Science & Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: An improved preparative method for core-shell and hollow structure nano-silver particles was described in detail. The particles' structures of nano-silver, Ag/PS, Ag/PS/Ag and hollow particle were characterized by infrared spectrum, X-ray diffraction and dispersion test. The results showed that the prepared Ag/PS/Ag and nano-silver particles with hollow structure were composite micro-particles, rather than simple mixtures.

Key words: metallic materials; nano-silver; core-shell and hollow structure; self-assemble

纳米银微粒因其比表面积大、表面活性高、导 电性优异、催化性能良好等优点,在纳米电子学、 磁学、生物传感、数据存储、催化、表面增强拉曼 光谱以及抗菌等方面的应用具有显著的优势^[1-3]而 成为新型功能材料的研究热点。近年来,有关纳米 银的制备和可控性的研究很多,并且目前已经可研 制出不同形状的纳米银微粒^[4-9],如:球形、片状、 中空、立方体、线状(棒状)、棱柱等其他形状。但 是具有带空腔结构的双银核壳纳米微粒,目前尚未 有报道。这种结构的粒子与实心纳米粒子相比具有 更高的比表面积、更小的密度和更强的表面渗透性 与表面活性,因而有着良好的应用前景。

本文笔者此前^[10]采用核-壳法制备带空腔结构 的双银核壳纳米微粒,并用透射电子显微镜考察了 微粒的形貌及苯乙烯、十二烷基磺酸钠加入量对微 粒形貌的影响。先用微乳液聚合制备银/聚苯乙烯核 壳微粒,再以制备的银/聚苯乙烯核壳微粒为种子, 用分子自组装法,通过静电吸附,在其外表面吸附 阳离子聚电解质聚二甲基二烯丙基氯化铵,然后再 吸附阴离子聚电解质聚苯乙烯磺酸钠。在粒子最外 层吸附一层银离子,再通过化学反应将吸附的银离 子还原成单质银,并包裹在颗粒的最外层。最后用 高温煅烧的方法除去中间层的聚苯乙烯(PS)和聚电 解质,制备具有带空腔结构的纳米银核-壳粒子。表 征结果表明,银核微粒呈单个分散的状态,其平均 粒径≈20 nm;加入适量苯乙烯可以制得外形规整的 Ag/PS微粒;乳化剂(十二烷基磺酸钠)加入量越多, 制备得到的Ag/PS微粒中的PS层厚度越薄,使

收稿日期: 2016-04-06

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20161480)、江苏城市职业学院十二五规划重点课题(14SEW-Z-002)、江苏省青蓝工程。

第一作者: 向奇志, 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 纳米材料。E-mail: cowley@sohu.com

^{*}通讯作者: 吴 燕, 女, 博士, 副教授, 研究方向: 纳米材料。E-mail: happy4775@sohu.com

Ag/PS/Ag颗粒的粒径越小。

为证实所得微粒的核-壳结构,本文进一步细化 完善了制备方法,并对产物进行X射线衍射、红外 光谱和分散性试验进行表征。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

硝酸银、氨水、氯化钠、鞣酸、苯乙烯,分析 纯,天津市文达稀贵试剂化工厂;聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、十二烷基磺酸钠(SDS)、二乙烯基苯、过硫 酸钾、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)、聚 苯乙烯磺酸钠,分析纯,购自天津市光复精细化工 研究所;水合肼、无水乙醇,分析纯,购自天津市 北方天医化学试剂厂;纯净水,食品级,娃哈哈饮 料有限公司。

D-8401 型多功能搅拌器, 天津市华兴科学仪器 厂; LG-102.4A 型高速离心机, 北京医用离心机厂; AL204 电子分析天平, 上海恒平科学有限公司; KQ-250DB 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器 有限公司; WQF-510FTIR 红外光谱仪, 北京北分瑞 利分析仪器公司; D/MAX-RB 转靶 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 纳米银核的制备

取 10 mL 的 0.2 mol/L 硝酸银溶液于烧杯中, 然后加入适量氨水至溶液变为无色透明为止,再向 溶液中加入适量 PVP。待 PVP 分散均匀后,搅拌下 滴加 0.01 mol/L 鞣酸溶液 20 mL,室温反应 45 min。 静置后离心分离,得到枣红色溶液。烘干后得到光 亮的粉末,即为纳米银核。

1.2.2 Ag/PS 微粒的制备

将 0.4 g 十二烷基磺酸钠溶解并经超声分散均 匀后,加入到上述枣红色溶液中。加入 3 mL 的苯 乙烯和二乙烯基苯^[10],搅拌至形成稳定的乳液,滴 加 20 mL 的过硫酸钾溶液(含过硫酸钾 0.3 g),升温 至 80℃,恒温反应 2 h。反应完全后静置、离心、 洗涤,干燥得到黄黑色粉末,即为 Ag/PS 微粒。

1.2.3 Ag/PS/Ag 微粒的制备

取 0.1876 g PDADMAC 加入到 50 mL 纯净水 中,再加入 2.198 g 氯化钠,搅拌均匀后形成无色溶 液。将其加入到超声分散的 Ag/PS 样品中,保持超 声分散,待均匀后静置吸附 20 min,离心、洗涤, 得到吸附有聚阳离子电解质的 Ag/PS 微粒。 用纯净水将吸附有 PDADMAC 的 Ag/PS 样品 分散,再与 14 mL 的聚苯乙烯磺酸钠(PSS)溶液混 合,超声分散均匀后静置吸附,然后离心、洗涤, 使已吸附有聚阳离子电解质的 Ag/PS 微粒外层再吸 附一层聚阴离子电解质。

用纯净水将吸附有 PDADMAC/PSS 的 Ag/PS 样品分散,再与 AgNO₃ 溶液混合,超声分散均匀后, 静置吸附。将吸附有 Ag⁺的 Ag/PS 样品溶液置于磁 力搅拌器上搅拌,滴加入 2 滴 50%的水合肼溶液。 搅拌下反应 1 h,离心、洗涤,干燥后得灰黑色小片 状颗粒,即为吸附有聚电解质的 Ag/PS/Ag 微粒。 1.2.4 中空银粒子的制备

取上述制得的灰黑色Ag/PS/Ag样品置于坩埚中, 并放入箱式电阻炉中。在 500℃下开盖煅烧 6.5 h, 获得灰色固体。

1.3 分析表征

1.3.1 测试样品的制备

红外光谱样品的制备:将制备的各样品微粒分别 置于表面皿上,在105℃的烘箱中连续干燥3h。取 少量已干燥样品与干燥的溴化钾以质量比为1:300的 量混合均匀后,在研钵中研细,将粉末置于压片机中 压成薄片样品。

X 射线衍射样品的制备:将少许样品分散在石蜡 油中,形成石蜡糊样品。

1.3.2 分散性测试

将已制备的纳米银、Ag/PS、Ag/PS/Ag、煅烧后的 Ag/PS/Ag 样品微粒分别加入到盛有蒸馏水、无水 乙醇、正己烷、环己烷的烧杯中,置于超声波清洗器 中分散 5 min,观察各样品微粒的分散性。

2 结果与讨论

2.1 微粒的红外光谱分析

为进行对比,将制备过程所得各样品进行红外 光谱分析,结果如图1所示。

由图 1 可知,在纳米银样品(1[#])的红外谱图中, 在 3400、2375 cm⁻¹两处有明显的特征吸收峰。PS 样品(2[#])的红外谱图,与典型的苯乙烯红外吸收光谱 特征频率一致。Ag/PS 复合微粒(3[#])具有 Ag 和 PS 的特征吸收峰,说明复合微粒是由 Ag 和 PS 共同组 成的。Ag/PS/Ag 复合微粒(4[#])的红外谱图与纳米银 的红外特征吸收峰相一致,没有 PS 的特征吸收峰。 由实验过程可知,Ag/PS/Ag 复合微粒是在 Ag/PS 微粒外层再包裹一层银形成的,最外层的银层屏蔽



Fig.1 FT-IR spectra of sample: 1[#]. Nano-Ag; 2[#]. PS micro-particles; 3[#]. Ag/PS composite micro-particles; 4[#]. Ag/PS/Ag composite micro-particles; 5[#]. Hollow Ag particles

了中层的 PS,因此样品中检测不到 PS 的特征吸收 峰。中空银微粒(5[#])是由 Ag/PS/Ag 复合微粒经高温 煅烧得到的,其图谱中除了 Ag 的特征吸收峰外, 还出现了较弱的 PS 的特征吸收峰。这可能是因为 煅烧时间不够, PS 并未完全碳化,熔融的 PS 吸附 在空腔银的表面,因而 5[#]样品中出现 PS 的特征吸 收峰。由样品的红外光谱曲线分析可知:① 实验制 备得到的微粒为含有核壳结构的 Ag/PS/Ag 复合微 粒;② 采用高温煅烧的方法可以得到中空银微粒。

2.2 Ag/PS/Ag 样品的 X 射线衍射分析

图 2 为 Ag/PS/Ag 微粒的 X 射线衍射图谱。



Fig.2 XRD spectra of Ag/PS/Ag particles

由图 2 可见, 样品的衍射角 2θ 值为 38.13°、

44.09°、64.59°、77.39°。将其与单质银和氧化银的标准值分别进行比较, Ag/PS/Ag 微粒的 2θ 值与单质银的 2θ 值一致, 而与 Ag₂O 的 2θ 值相差很大。这表明 Ag/PS/Ag 样品中的银是以单质而不是以氧化物的形式存在。

2.3 分散性测试

分散性测试观察到单质纳米银在水和无水乙醇 中可形成细小的颗粒,不发生团聚。Ag/PS 在无水 乙醇和水中经超声分散仪分散 5 min,仍然悬浮在 水面,呈不分散状态,这表明苯乙烯聚合在银微粒 的表面。PS 属于疏水性高聚物,改变了银微粒的表 面特性,使与高分子复合后的纳米银由亲水性变为 疏水性。但 Ag/PS/Ag 和煅烧后得到的中空银微粒 在水和无水乙醇中可形成细小的颗粒,不发生团聚, 并且在无水乙醇中可形成细小的颗粒,不发生团聚, 并且在无水乙醇中分散速度比在水中分散速度快, 这表明 Ag 吸附还原在 Ag/PS 微粒的表面。由于 Ag 属于亲水性物质,因此 Ag/PS/Ag 和煅烧后得到的 中空银微粒又恢复为亲水性微粒。

3 结论

本文改进了核-壳法制备空腔结构的双银核壳 纳米微粒的方法,用红外光谱、X射线衍射和分散 性试验对其结构进行了分析表征。结果证实,制备 所得纳米银中空微粒是具有核壳结构的复合微粒, 其中的银以单质的形式存在。

参考文献:

- ASLAN K, LAKOWICZ J R, CD G. Rapid deposition of triangular silver nanoplates on planar surfaces: application to metal-enhanced fluorescence[J]. Journal of physical chemistry B, 2005, 109(13): 6247-6251.
- [2] FAN X, HUANG K L, LIU S P, et al. Preparation and characteristic of silver nanoparticles by chemical reduction[J]. Journal of functional materials, 2007, 38(6): 996-999,1002.
- [3] ZHANG J, GRYCZYNSKI I, ZYGMUNT GRYCZYN-SKI A, et al. Dye-labeled silver nanoshell-bright particle[J]. Journal of physical chemistry B, 2006, 110(18): 8986-8991.
- [4] 石卫华, 王文武, 向娟. 中空银纳米球的制备及其性能研究[J]. 中州大学学报, 2011, 28(4): 111-113.
 SHI W H, WANG W W, XIANG J. Study on preparation and properties of hollow Ag nanophere[J]. Journal of Zhongzhou University, 2011, 28(4): 111-113.
- [5] TSUJI T, KAKITA T, TSUJI M. Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water[J]. Applied surface science, 2003, 206(4): 314-320.
- [6] TAN Y W, LI Y F, ZHU D B. Noble metal nanoparticles and nanotechnology[J]. Encyclopedia of nanoscience & nanotechnology, 2004, 7: 9-40.

- [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): 64-71.
 GAO W W, LAN X Z, SONG Y H, et al. Reseach and development in preparation of shape-controlled silver nanoparticles by chemical methods[J]. Precious metals, 2009, 30(2):64-71.
- [8] 夏晓东,易平贵.溶剂效应制备核壳纳米银及荧光素
 金属增强荧光[J].无机化学学报,2009,25(7):
 1320-1322.

XIA X D, YI P G. Core-shell Ag nanoparticles synthesis from solvent-effect and metal-enhanced for fluorescein [J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2009, 25(7): 1320-1322.

- [9] 刘艳娥, 尹荔松, 范海陆, 等. 水热法制备球形纳米银 粒子及其表征[J]. 材料导报, 2010, 24(11): 132-134.
 LIU Y E, YIN L S, FAN H L, et al. Preparation and characterization of spherical silver nanoparticles by hydrothermal method[J]. Materials review, 2010, 24(11): 132-134.
- [10] 向奇志, 吴燕. 核-壳法制备纳米银中空微粒[J]. 精细 石油化工, 2012, 29(3): 18-20.
 XIANG Q Z, WU Y. Preparation of nano-silver particles with hollow structure via core-shell method[J]. Speciality petrochemicals, 2012, 29(3): 18-20.

用稿声明

《贵金属》已加入科技期刊学术不端文献检测系统(AMLC),根据严重疑似学术不端文献(ALM)的判定标准:

(1) 本文与发表在前的且本文未注明引用的其他文献的文字重合度大于 40%。

(2) 一稿多发稿件中第一次发表以后重复发表的稿件,包括同一作者改动已经发表的 文献再次投稿发表的文章,其改动部分少于10%。

经系统检测,对存在严重抄袭的稿件,本刊将予退稿处理。

《贵金属》编辑部

2016年11月