

超声化学法制备树枝状纳米银的研究

邵 丽¹ 王西奎^{*,1,2} 国伟林¹ 王金刚¹

(¹ 济南大学化学化工学院, 济南 250022)

(² 山东轻工业学院化学工程学院, 济南 250353)

关键词: 纳米银; 树枝状; 超声化学

中图分类号: O644.3; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1824-05

Sonochemical Synthesis of Silver Dendrites Nanostructures from AgNO₃ Aqueous Solution

SHAO Li¹ WANG Xi-Kui^{*,1,2} GUO Wei-Lin¹ WANG Jin-Gang¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

(² College of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353)

Abstract: Nanostructured silver dendrites were synthesized by using sonochemical method from an aqueous solution of AgNO₃ in the presence of isopropanol as reducing agent and polyethylene glycol (PEG) as disperser. The silver nanostructures were characterized by using TEM, XRD and EDS analysis. The effects of reducing agents, dispersers, concentration of AgNO₃ on the silver dendrites nanostructures were also investigated. A well-defined nanostructured silver dendrite was prepared by ultrasonic irradiation of the aqueous solution of 0.04 mol·L⁻¹ silver nitrate, 4.00 mol·L⁻¹ isopropanol and 0.04 mol·L⁻¹ PEG400 for 1 h.

Key words: silver nanoparticles; dendrites; sonochemistry

近年来纳米尺度的贵金属材料由于其优良的催化性能、电学性能、磁学性能和光学性能等受到人们的广泛关注,不同形态和结构如颗粒状、线状、棒状、片状、不规则状的金属纳米粒子被相继合成^[1,2]。树枝状纳米银因其特殊的结构和潜在用途而得到大量研究,人们分别用电化学沉积^[3]、UV 辐照^[4]、 π 电子转移还原^[5]、镍纳米管还原^[6]、 γ -射线辐照^[7]等方法制备出不同形态的树枝状纳米银。

树枝状晶一般是在非平衡生长条件下形成的^[8]。液体在超声波作用下可产生声空化,即液体中微气泡的形成、生长和快速崩溃。由于塌陷气泡中气相的绝热压缩或冲击,会产生局部“热点”^[9],其瞬态温度约为 5 000 K,压强可达 5×10^7 Pa 以上^[10],同

时这种局部高温、高压存在的时间非常短,仅有几微秒,所以温度变化率高达 10^9 K·s⁻¹,从而引发一系列物理、化学变化,在纳米材料的合成中具有独特优势^[11,12]。超声空化是一种典型的非平衡环境,有利于树枝状晶的合成。廖学红等^[13]、朱俊杰等^[14]在超声波存在下利用电化学方法制备出了不同粒径的球形纳米粒子和树枝状的纳米银。Xiao 等^[15]以 Reney 镍为模板,在超声波作用下制得树枝状纳米钯和纳米银。本工作以硝酸银为银源,在不使用任何模板或其他辅助手段的条件下,利用超声化学法合成了枝清晰蔓规则的树枝状纳米银,并讨论了硝酸银浓度、还原剂、稳定剂及超声反应时间对纳米银形貌的影响。

收稿日期:2007-07-05。收修改稿日期:2007-08-23。

国家自然科学基金资助项目(No.20377019)。

*通讯联系人。E-mail: xk_wang@ujn.edu.cn

第一作者:邵 丽,女,27 岁,硕士研究生;研究方向:材料化学。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸银(国药集团化学试剂有限公司),聚乙二醇(PEG,北京益利精细化学品有限公司),聚乙烯吡咯烷酮(PVP,北京益利精细化学品有限公司),十二烷基磺酸钠(DBS,上海白鹤农药化工厂),无水乙醇(北京益利精细化学品有限公司),异丙醇(天津市秋竹科技开发有限公司),乙二醇(天津市广成化学试剂有限公司);所用试剂均为分析纯,所用水为去离子水。

仪器:济宁超声电子仪器厂 JCS-206 型超声仪(150 W, 24 kHz);日本电子公司 JEM-100CX II 型透射电镜(加速电压 100 kV,束流 15 μ A);日本理学公司 D/MAX- γ A 转靶式 X-射线衍射仪(Cu $K\alpha$ 辐射,石墨单色器, $\lambda=0.15406$ nm;电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 $0^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$);荷兰飞利浦公司 EDAX9100 型能谱仪。

1.2 实验方法

典型树枝状纳米银的合成方法:在超声化学反应器中加入 0.340 g AgNO_3 、13.200 g 异丙醇和 0.200 g PEG400,然后加入二次蒸馏水至 50 mL,得到硝酸银、异丙醇和 PEG400 浓度分别为 0.04、4.0 和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的反应母液。将超声器探头没入溶液中约 1 cm,超声处理 1 h。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 25°C 。然后用透射电镜专用碳膜铜网捞取所得胶体,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 树枝状纳米银粒子的制备

图 1 为典型的树枝状纳米银样品的 X-射线衍射图。由图可知,样品的衍射峰分别为(111)、(200)、(220)和(311),与 PDF 卡上金属 Ag 数据一致(PDF No.420783)。为进一步验证其组成,对所得样品进行了能谱分析,结果如图 2。由图可见样品中除银元素外无其他杂质元素(图中 Cu 来源于透射电镜的专用铜网),表明利用超声化学法制备的样品为金属银。

图 3 为典型的树枝状纳米银的透射电镜照片。由图可以看出,纳米银是由众多纳米银颗粒按特定方向聚集形成的,所有侧枝均与主枝呈 60° 排列,树

枝状纳米银侧枝的选区电子衍射分析表明其组成颗粒为立方晶格。超声条件下树枝状纳米银的形成机理目前尚不十分清楚,关于晶体的分形生长主要有 DLA (diffusion-limited aggregate)^[16~18] 和 CCA (cluster-cluster aggregation)^[19,20] 两种模型。我们认为

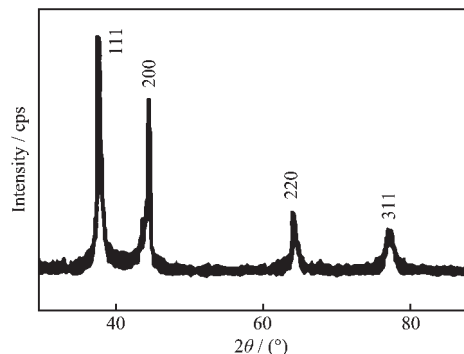


图 1 树枝状纳米银的粉末 X-射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of silver dendritic nanostructures

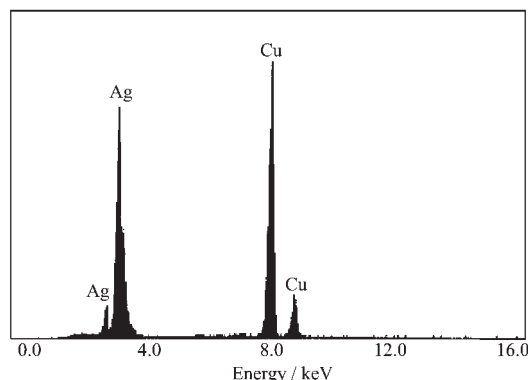


图 2 树枝状纳米银的 EDS 图谱

Fig.2 EDS spectrum of silver dendritic nanostructures dropped on a copper grid

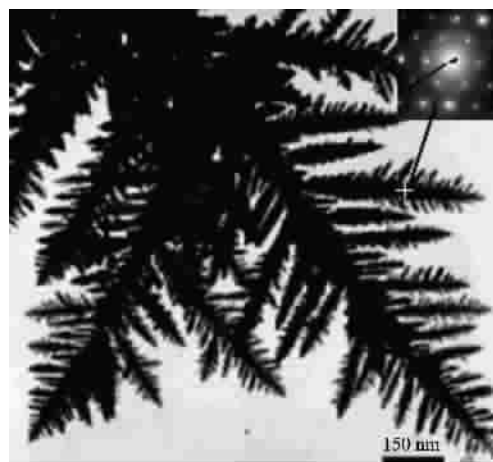
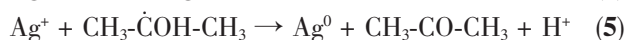
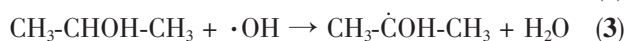


图 3 树枝状纳米银 TEM 照片(右上角插图为选区电子衍射)

Fig.3 TEM image of dendritic silver nanostructures (inset: corresponding SAED pattern)

超声条件下树枝状纳米银的形成可用 DLA 模型解释, 即 Ag^+ 在超声化学条件下被还原为 Ag 原子, 后者迅速团聚形成线状或针状的纳米颗粒, 这些纳米颗粒再进一步有序地聚集生长, 最后形成树枝状纳米银^[5]。关于水溶液中 Ag^+ 在超声波作用下被还原为金属银的机理亦很少报道。根据与之相似的 γ -射线辐照制备纳米银的机理^[7]可作如下推断。首先, H_2O 、异丙醇在在超声波作用下离解产生自由基, 后者引发 Ag^+ 的还原:



由于银原子间的键能大于银原子与溶剂分子间的作用力, 生成的银原子迅速聚集形成银原子簇:

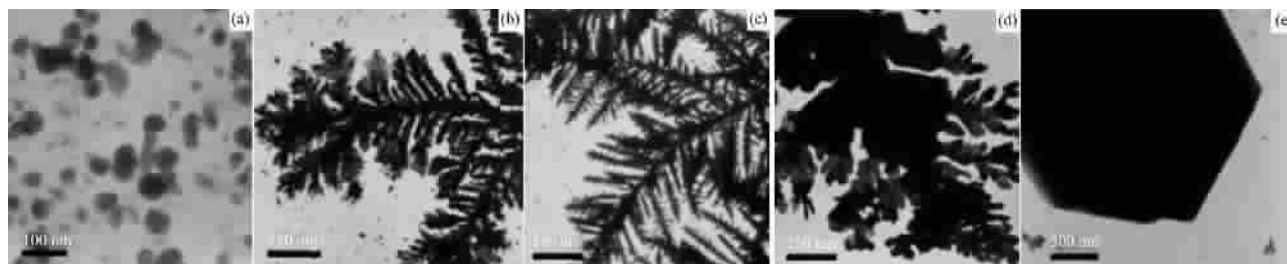


另外银原子与银离子间的作用力亦大于银原子与溶剂分子间的作用力, 因而亦存在下列反应



2.2 超声反应时间对产物形貌的影响

为研究超声反应时间对产物形貌的影响, 我们固定浓度 AgNO_3 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、异丙醇 $4.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PEG400 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 考察不同超声反应时间所得纳米银的结构和形貌, 结果如图 4。从图可以看出树枝状纳米银的逐渐生长过程。超声反应 15 min 时, Ag 粒子以颗粒状态存在, 粒径大小不均匀, 大多在 15~50 nm 左右; 反应 30 min 后树枝状纳米银的枝蔓已经较为清晰, 在枝蔓的周围还有大量粒径在 15 nm 以下的颗粒; 反应 1 h 时形成形状规则的树枝状纳米银, 其结构规整, 枝蔓清晰。继续反应至 3 h, 发现树枝状结构逐渐破坏, 部分枝蔓向六边形大晶粒转化, 超声反应 6 h 时后, 则完全转化为规则的六边形晶体。由此可以推断在超声反应过程中, 溶液中 Ag^+ 首先被还原为银原子, 银原子相互聚合形成纳米银颗粒, 继而纳米颗粒沿(011)方向聚集形成树枝状纳米银。长时间超声处理后, 逐渐达到平衡, 枝蔓中的银纳米颗粒逐渐转化成更为稳定的六边形晶体。



(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 3 h; (e) 6 h

图 4 不同超声时间纳米银的 TEM 照片

Fig.4 TEM image of silver nanoparticles at different reaction period

2.3 反应条件对产物形貌的影响

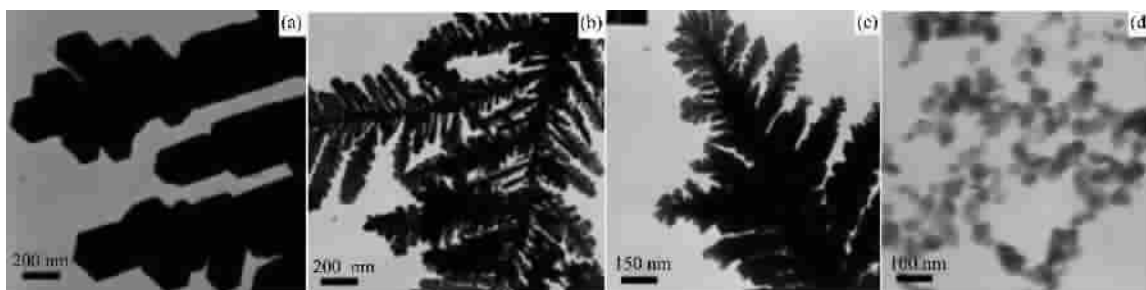
2.3.1 硝酸银浓度的影响

实验发现, 硝酸银的浓度对树枝状纳米银的形成及其形貌有很大影响。图 5 给出了不同浓度的硝酸银超声 1 h 得到的纳米银粒子的透射电镜照片 (PEG400 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 异丙醇 $4.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。可见当 AgNO_3 浓度较高 ($0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 所得纳米银分枝不明显, 主要以六边形块状形态存在, 六边形粒子的边长 120 nm 左右, 主干长 1~4 μm (图 5a)。 AgNO_3 浓度为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时超声得到的纳米银粒子呈分枝清晰的树枝状, 枝状主干长 1~5 μm (图 5b)。

AgNO_3 浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时得到的纳米银粒子为不规则的树枝状结构 (图 5c), 而 Ag^+ 与氨配位后, 则只得到球状纳米银粒子, 而无树枝状结构出现 (图 5d), 这是由于溶液中的银大多以 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 形式存在, 游离的 Ag^+ 浓度大大降低造成的。可见可以通过控制溶液中 Ag^+ 的浓度可制备形态不同的纳米银粒子。

2.3.2 还原剂的影响

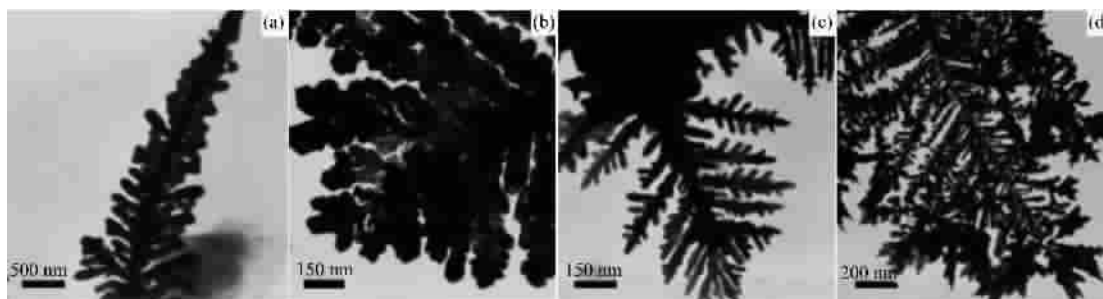
图 6 为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液在不同还原剂存在下超声反应时间为 1 h 得到的树枝状纳米银 (PEG400 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。



(a) $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

图 5 不同浓度硝酸银超声制备的纳米银的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of silver nanoparticles from silver nitrate at different concentrations



(a) without reducing agent; (b) alcohol; (c) glycol; (d) isopropanol

图 6 不同还原剂制备的纳米银 TEM 照片

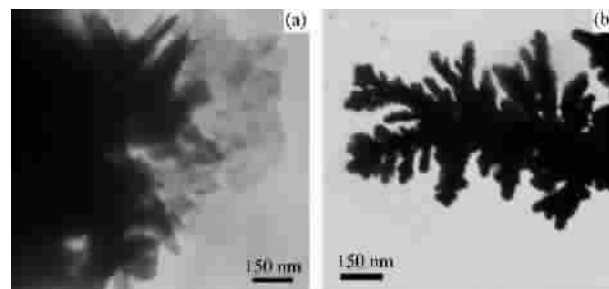
Fig.6 TEM images of silver nanoparticles with different reducing agent

在无还原剂存在时, AgNO_3 溶液直接超声还原亦可得到树枝状纳米银(图 6a)但分枝比较简单, 而且组成侧枝的颗粒较大。在母液中加入 $4.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇作为还原剂, 超声处理 1 h 得到分形较好的树枝状纳米银(图 6b), 其侧枝由六边形粒子组成。图 6c 是为以乙二醇为还原剂($4.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时得到的纳米银的 TEM 照片, 其中除树枝状纳米银外还存在无规则的块状颗粒。图 6d 给出了以异丙醇($4.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)为还原剂时溶液超声得到的树枝状纳米银的 TEM 照片, 其分枝清晰、规则, 组成颗粒较小。从以上实验结果可以看出, 适当浓度的 AgNO_3 溶液在 PEG400 存在下进行超声处理, 无论是不加还原剂还是以乙醇、乙二醇或异丙醇作为还原剂, 均可制备出树枝状纳米银, 但不同还原剂存在下所得树枝状纳米银结构不同, 其中以异丙醇存在时所得树枝状纳米银结构较为规整清晰。

2.3.3 稳定剂的影响

在母液中加入表面活性剂可起到分散和保护的作用, 在粒子成形与生长过程中, 可抑制纳米银粒子无限制的扩散和附着, 控制粒子的各向异性生长, 对于纳米粒子的形成和形态有较大影响。我们考察了不同种类和不同浓度的稳定剂对纳米银粒

子形貌的影响。实验中, 硝酸银浓度 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、异丙醇的浓度 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、超声反应时间 1 h 保持不变, 分别加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十二烷基磺酸钠(DBS)和不同浓度的聚乙二醇, 进行超声处理。结果发现, 以 DBS 为稳定剂时, 得不到树枝状纳米银(图 7a), 以 PVP 为稳定剂时, 所得树枝状纳米银枝蔓较粗。侧枝排列不规整(图 7b)。



(a) DBS; (b) PVP

图 7 不同稳定剂存在下制备的纳米银的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of silver nanoparticles with different stabilizers

如前所述, 以 PEG400 为稳定剂可以制备出结构规整的树枝状纳米银, 但 PEG 的聚合度对纳米银的结构亦有较大影响。实验发现以聚合度为 1 000 的 PEG 为稳定剂, 只能得到枝状锥形; 聚合度为

4000 时,则得到片状纳米银;聚合度为 400 时,所得树枝状纳米银结构完好(图 1)。

PEG400 的浓度对纳米银的形貌也有一定影响。当 PEG400 的浓度较高($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时,生成较多颗粒,少量枝状纳米银,且枝蔓较短;当 PEG400 的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,得到分枝清晰规则的纳米银粒子;当 PEG400 的浓度较低 ($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,生成的颗粒很少,枝状纳米银也很少。

参考文献:

- [1] Braun Erez, Eichen Yoav, Sivan Uri, et al. *Nature*, **1998**, **391**:775~778
- [2] Yu Y Y, Chang S S, Wang C R C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**(34):6661~6664
- [3] Sawada Yasuji, Dougherty A, Gollub J. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, **56**:1260~1263
- [4] Zhou Y, Yu S H, Wang C Y. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**:850~852
- [5] Wang X Q, Kensuke N, Hideaki Itoh, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:1300~1301
- [6] Zhu Y C, Zheng H G, Li Y, et al. *Marer. Res. Bull.*, **2003**, **38**:1829~1834
- [7] Wang S Z, Xin H W. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:5681~5685
- [8] Meakin P. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, **51**:1119~1122
- [9] Suslick K S, Hammerton D A, Cline R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**:5641~5642
- [10] McNamara III W B, Didenko Y T, Suslick K S. *Nature*, **1999**, **401**:772~775
- [11] GUO Wei-Lin(国伟林), WANG Xi-Kui(王西奎), LIN Zhi-Ming(林志明), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2002**, **23**(8):1592~1594
- [12] Guo W L, Wang X K. *J. Mater. Sci.*, **2004**, **39**:3265~3266
- [13] LIAO Xue-Hong(廖学红), ZHU Jun-Jie(朱俊杰), QIU Xiao-Feng(邱晓峰), et al. *Nanjing Daxue Xuebao (Journal of Nanjing University (Natural Sciences))*, **2002**, **38**(1):119~123
- [14] Zhu J J, Liu S, Palchik O. et al. *Langmuir*, **2000**, **16**:6396~6399
- [15] Xiao J P, Xie Y, Tang R, et al. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**:1887~1891
- [16] Katzenelson O, Hel-Or H Z, Avnir D. *Chem. Eur. J.*, **1996**, **2**:174~181
- [17] Jacob B, Garik P. *Nature*, **1990**, **343**:523~528
- [18] Witten T A, Sander L M. *Phys. Rev. Lett.*, **1981**, **47**:1400~1403
- [19] Meakin P. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, **51**:1119~1122
- [20] Kolb M, Botet R, Jullien R. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, **51**:1123~1126