

PVP 催化还原及稳定化纳米银的微波合成

姚宝慧 徐国财* 张宏艳 韩 笑
(安徽理工大学化学工程学院, 淮南 232001)

摘要: 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的存在下,微波辐射硝酸银水溶液,合成了纳米银/PVP 复合物。UV-Vis 和 XRD 结果证明了生成的纳米银具有面心立方结构,PVP 中 N 原子对银离子具有催化还原作用。TEM 结果表明纳米银粒径在 10~25 nm,且较均匀分散在聚合物基体中;XPS 结果表明 PVP 与纳米银之间存在相互作用。

关键词: 纳米银; PVP; 复合物; 微波

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1629-04

Synthesis of Nanosilver with Polyvinylpyrrolidone(PVP) by Microwave Method

YAO Bao-Hui XU Guo-Cai* ZHANG Hong-Yan HAN Xiao
(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001)

Abstract: Nano-silver/polyvinylpyrrolidone (PVP) composite materials were synthesized in the silver nitrate solution containing PVP by microwave. The mechanism of catalytic reduction of silver ion by atom N in PVP was discussed. UV-Vis and XRD results indicate the presence of nano silver with face-centered cubic structure. TEM result shows that nano silver particles with 15~25 nm size were homogeneously dispersed in the PVP matrix. XPS results suggest that there is an interaction between PVP and nano Ag.

Key words: nanosilver; PVP; composite; microwave

金属纳米粒子(尤其是 Ag、Au、Cu)以其纳米尺寸所赋予的独特性能,在基础研究与应用研究方面已得到科学界广泛关注。纳米银粒子属于准零维纳米材料范畴,具有很高的表面活性、表面能和催化性能,被广泛应用于催化材料、电池电极材料、低温导热材料、导电浆料、抗菌材料、医用材料^[1-3]。以聚合物为基体的纳米金属复合材料,其形成原理是通过聚合物与纳米金属颗粒的相互作用,对纳米微粒起到很好的保护作用^[4]。

目前已有多种方法制备不同形状和尺寸的纳米银粒子:在 NaBH₄ 等还原剂存在下化学还原 AgNO₃^[5];超声还原 AgNO₃^[6]以及在紫外光辐射下^[7]还原 AgNO₃ 等等。微波作为一种新型的加热方法^[8],被

广泛地应用在化学反应中。Angshuman^[9]和 Jiang^[10]等通过在微波作用下制备了纳米银复合材料,但引入了还原剂乙二醇。还原剂的使用不仅增加了后处理工序,而且会对纳米银特殊性能产生不良影响。

本工作采用微波技术,在 PVP 存在下,通过水溶液硝酸银的还原,得到了均匀分散且粒径分布较窄的纳米 Ag/PVP 溶液,并用 TEM、XRD、XPS 和 UV-Vis 等技术进行了表征,讨论了微波辐射下 PVP 催化还原银离子的机理。

1 实验方法

1.1 主要原料

硝酸银(AgNO₃, A.R., 上海申博化工有限公司);

收稿日期:2010-05-04。收修改稿日期:2010-06-24。

安徽省自然科学基金(No.090414183);安徽省高校科研基金(No.KJ2009A46)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gxcu@aust.edu.cn

第一作者:姚宝慧,女,24岁,硕士研究生;研究方向:聚合物基纳米复合材料。

聚乙烯基吡咯烷酮(PVP,K-30,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 纳米 Ag/PVP 复合物的制备

称取 0.15 g AgNO_3 和 0.95 g PVP,先后溶解于 40 mL 水中,然后置于微波反应器(南京陵江科技开发有限责任公司,输出功率 65~650 W 可调)中,在 260 W 的功率下还原 7 min,得到纳米银胶体。观察辐照过程中溶液的颜色变化,发现随着辐照时间的延长,溶液颜色从无色逐步变成淡黄色、橘黄色,最后是深棕色。将反应体系离心分离并用水洗涤、真空干燥后得到纳米 Ag/PVP 复合物。

1.3 表征及性能测试

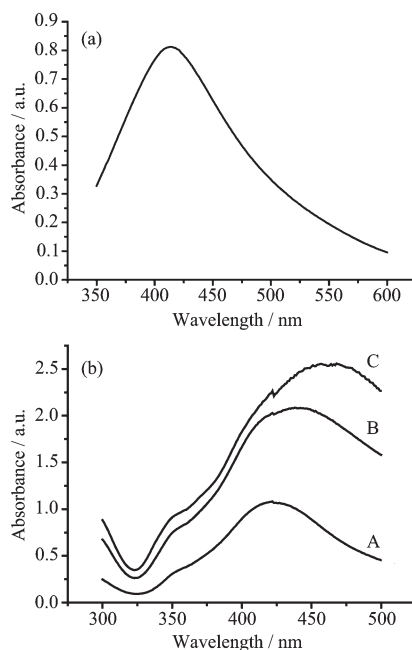
取反应后棕色纳米 Ag/PVP 的溶液直接进行 UV-Vis 测试;把反应后棕色纳米 Ag/PVP 的溶液稀释到一定浓度,取一滴该液体滴在 300 目铜网上,待其干燥后在 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(日本电子株式会社)上观察。将干燥的纳米 Ag/PVP 复合物置于 DX-2000 型 X-ray 衍射仪(丹东方圆公司)的测试样品室中,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 线($\lambda=0.15418$ nm),工作电压 30 kV,工作电流 30 mA,由 10° 到 $85^\circ(2\theta)$ 进行全程扫描。将干燥的微量 Ag/PVP 复合物粉末附在双面胶上在 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo 公司)上进行 XPS 测试,试验采用 Mg 靶 $K\alpha(h\nu=1253.6$ eV)作为 X 射线激发源,以 $\text{C}1s$ 作为参比线。

2 结果与讨论

2.1 紫外分析

从图 1a 中可以看到在 415 nm 出现的吸收峰是纳米银的吸收峰,与文献报道的球形或近球形形貌纳米银的表面等离子体共振吸收峰相一致^[11],TEM 也表明纳米银是球形结构。

在相同的微波时间作用下,不同硝酸银浓度还原体系的紫外吸收峰如图 1b 所示,随着硝酸银浓度的增加,纳米银对紫外的吸收出现红移。这是因为硝酸银浓度增加,被还原生成的纳米银的量增加,不仅单位体积中的纳米银的颗粒随之增大,而且纳米银颗粒也会生长变大。球形纳米颗粒的吸收峰位置随着颗粒尺寸的增加而逐步红移,粒径越大,红移越大^[12]。B 和 C 曲线中出现了几处肩峰,这是部分纳米银的形状可能发生改变之故,不再局限于单一的球形,可能还有各向异性形状的粒子,根据其形状会有 2 个或 3 个吸收峰。



C_{AgNO_3} for A, B, C in (b) are 0.023, 0.046, 0.063 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively

图1 纳米 Ag/PVP 溶液紫外吸收曲线

Fig.1 UV-Vis spectra of nano-silver/PVP

2.2 XRD 分析

Ag/PVP 复合材料粉末的 XRD 图表明,在衍射角 2θ 在 38.30° 、 44.31° 、 64.62° 、 77.67° 度处分别出现 4 个衍射峰。根据 Bragg 方程计算相应的晶面间距 d 值分别为 0.235 0、0.204 3、0.146 6、0.123 0 nm,这与银标准的(PDF#87-0597)[111]、[200]、[220]、[311]晶面 d 值相吻合。说明微波合成的纳米银是具有面心立方结构的纳米银粒子。

2.3 TEM 分析

纳米 Ag/PVP 复合物的 TEM 如图 2 所示。从图中可以看出,纳米银基本呈现球形,且粒径大小在 10~25 nm。根据图 2 左上角中的电子衍射图,用电

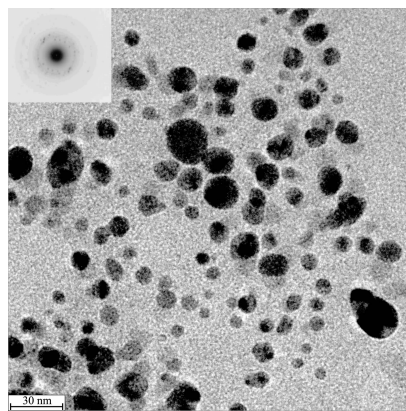


图2 纳米 Ag/PVP 复合材料的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of nano silver/PVP composite

子衍射基本公式 $d=K/R$ (K , 电镜常数, $20.08 \text{ nm} \cdot \text{nm}^{-1}$), 可计算出相应的晶面间距 d 值, 相应晶面大小分别为 $0.1255, 0.2058, 0.2360 \text{ nm}$ 。这是从反应原液中直接观察纳米银粒子, 但没有发现 AgNO_3 晶体, 说明本实验条件下 AgNO_3 对纳米银的转化比较彻底。

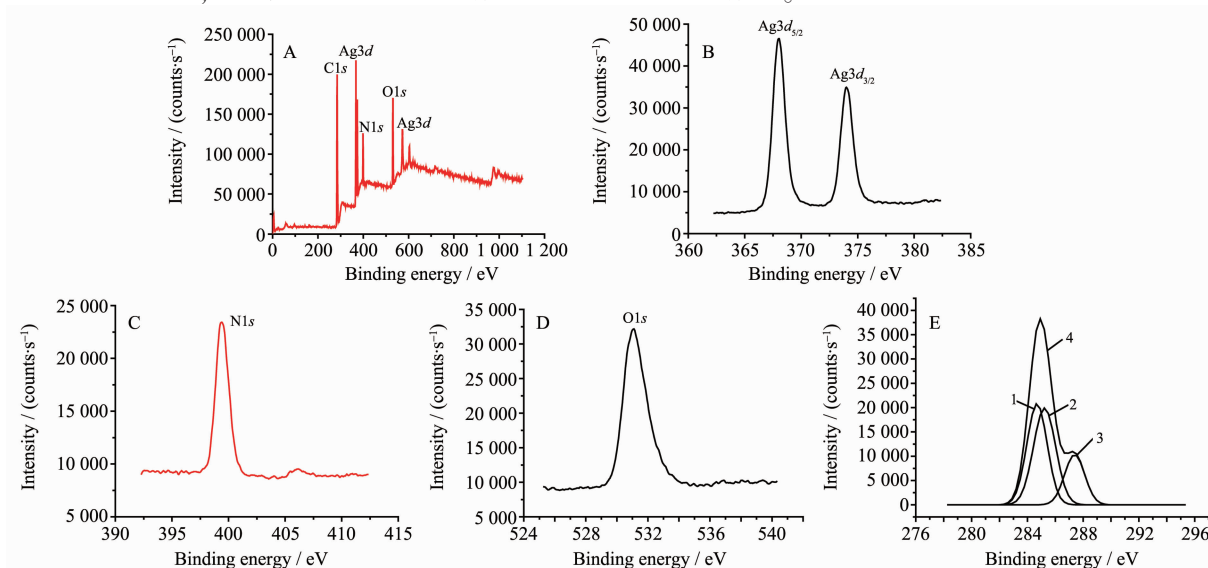
2.4 XPS 分析

图 3A 为 Ag/PVP 固体粉末的 X 射线光电子能谱图(XPS), 在试样的表面探测到 C, O, N, Ag 元素。

图 3B 为 Ag 的 $3d$ 谱图。374 eV 为 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 的能谱峰, 比标准的 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 的能谱峰位(373.0 eV)增大了 1.0 eV, 向高结合能方向移动。这说明银的化学环境发生了改变, 在反应中得到部分电子, 价电子的电子云密度减小, 对内壳层电子的屏蔽作用也减

小, 从而使内壳层电子的结合能增加^[13]。

图 3C 中 399.4 eV 是 $\text{N}1s$ 的能谱峰, 比标准的能谱峰位(399.88 eV)降低了 0.48 eV, 向低结合能方向移动, 表明氮原子失去了部分电子。图 3D 为 $\text{O}1s$ 谱图。531.1 eV 是 $\text{O}1s$ 的能谱峰, 比标准的能谱峰位(532.1 eV)降低了 1.0 eV, 表明氧原子失去部分电子。图 3E 为 $\text{C}1s$ 谱的拟合图, 曲线 1 是 C-N 中 $\text{C}1s$ 结合能谱峰, 曲线 2 是 C=O 中 $\text{C}1s$ 结合能谱峰, 曲线 3 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C}1s$ 结合能谱峰, 曲线 4 是 3 种化学环境中 $\text{C}1s$ 能谱叠加峰。C=O 中 $\text{C}1s$ 结合能(285.18 eV)比标准的 $\text{C}1s$ 结合能(287.79 eV)降低了 2.61 eV, 表明了羰基碳的化学环境发生变化, 得到了部分电子。这说明纳米银与 PVP 中的 N、O 产生了相互作用。



A: XPS of nano-Ag/PVP powder; B: XPS of $\text{Ag}3d$; C: XPS of $\text{N}1s$; D: XPS of $\text{O}1s$; E: XPS fitting curve of $\text{C}1s$

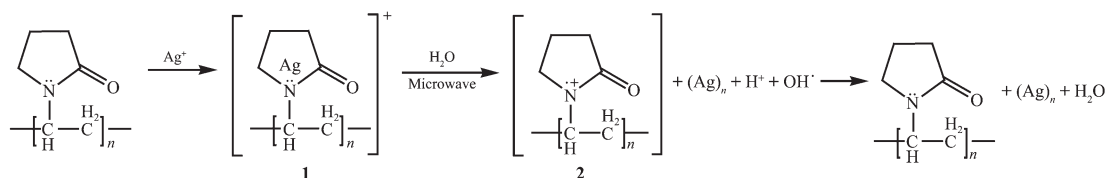
图3 纳米银/PVP复合材料粉末的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra of nano-Ag/PVP composites powders

2.5 微波还原机理

在无 PVP 时, 微波辐射 AgNO_3 溶液, 该溶液没有任何变化, 说明无纳米银的生成; 而加入了 PVP 后的 AgNO_3 溶液, 微波辐射后颜色发生变化,

测试表明有纳米银生成。研究表明纯的 PVP 中不含有还原性小分子^[14], 这说明 PVP 在微波的作用下具有促使硝酸银还原为纳米银的作用。其机理可能为:



PVP 分子中胺基氮原子具有中介作用, 叔胺氮原子的一对电子与 Ag^+ 配位, 形成配离子 1。在微波高频电场的作用下反复快速取向转动使得配位结

构活化, 配合物中的 Ag^+ 得到 PVP 分子中的氮原子上的一个电子被还原, 而 PVP 中的胺基氮原子形成氮自由基正离子 2。有研究表明^[15]在丙酮重水溶液

中,低能氮正离子能够诱发重水分子分解产生的氘自由基和氘羟基自由基。因此,本体系中 PVP 中胺基中氮自由基正离子一旦产生会迅即引起中水分解产生氢离子 H^+ 和羟基自由基 $OH\cdot$,进而瞬间又从羟基自由基中夺取一个电子,氮自由基正离子迅速恢复到自身的叔胺稳定结构,而 $OH\cdot$ 在则形成氢氧根离子 OH^- ,进而又与产生的 H^+ 结合成水。这样一个完整的反应过程,不仅产生纳米银,还保持了 PVP 结构不变,从而形成纳米银/PVP 复合物。基于微波促进银离子还原前后 PVP 的结构变化,PVP 中叔胺的这种作用称之催化还原作用。

3 结 论

以硝酸银为反应前躯体,水为介质,在 PVP 存在的条件下,利用微波辐射能够合成良好分散性的纳米银粒子及其纳米银/PVP 复合物。利用 UV-Vis、TEM、XRD 和 XPS 等技术对复合物进行了表征,UV-Vis 和 XRD 证明了纳米银的生成,具有面心立方结构。TEM 表明纳米银粒径在 10~25 nm,且较均匀的分散在聚合物基体中;XPS 表明 PVP 与纳米银之间存在相互作用;PVP 中 N 原子对银离子具有催化还原作用,并探讨了其反应机理。表明 PVP 不仅起到了保护剂和稳定剂的作用,还具有催化还原的作用,这样就避免了在合成纳米银中加入还原剂等不必要的杂质,简化了纳米银后处理工艺,也保障了纳米银的纯一性。

参考文献:

- [1] XU Guo-Cai(徐国财), ZHANG Li-De(张立德). *Nanocomposites Materials*(纳米复合材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.
- [2] Wang W Q, Zhang R F. *Synthetic Metals*, **2009**,**159**(13):1332-1335
- [3] Spadaro D, Barletta E, Barrec F, et al. *Applied Surface Science*, **2010**,**256**(12):3812-3816
- [4] Xu G C, Shi J J, Li D J, et al. *J. Polymer Research*, **2009**,**16**(3):295-299
- [5] Vodnik V V, Bozanic D K, Dzunuzovic E, et al. *European Polymer*, **2010**,**46**(2):137-144
- [6] Xu G C, Xiong J Y, Ji X L, et al. *J. Thermoplastic Composite Material*, **2007**,**20**(6):523-533
- [7] HOU Li(侯 丽), XU Guo-Cai(徐国财), WANG Hou-An(汪厚安), et al. *J. Polymer Materials Science & Engineering (Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2009**,**25**(12):66-68
- [8] SI Min-Zhen(司民真), FANG Yan(方 炎), DONG Gang(董刚), et al. *Acta Photonica Sinica(Guangzi Xuebao)*, **2008**,**37**(5):1034-1037
- [9] Angshuman Pal, Sunil Shah, Surekha Devi. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**114**(11):530-532
- [10] Jiang H J, Kyoung-sik M, Zhang Z Q, et al. *J. Nanoparticle Research*, **2006**,**8**(1):117-124
- [11] Hiramatsu H, Osterloh F E. *Chem. Mater.*, **2004**,**13**(16):2509-2511
- [12] XIE Jiang(谢 耕), WEN Jian-Zhong(温建忠), WANG Guo-Ping(汪国平), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2005**,**54**(1):242-245
- [13] TAN De-Xin(谭德新), WANG Yan-Li(王艳丽), XU Guo-Cai(徐国财). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(10):1921-1924
- [14] LIAO Lie-Wen(廖列文), KANG Zhang(康 正), CUI Ying-De(崔英德), et al. *J. Chem. World(Huaxue Shijie)*, **2001**,**6**:298-300
- [15] SHI Huai-Bin(石怀彬), SHAO Chun-Lin(邵春林), YU Zeng-Liang(余增亮). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(11):986-990