

纳米银的电解质效应

王悦辉^{*1} 沈建红² 李娜静¹ 金帆¹ 何强¹

(¹ 电子科技大学中山学院化学与生物系, 中山 528402)

(² 河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 向 2 种不同电性的纳米银溶胶中分别加入 KCl、KBr、KI、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、K₂CO₃、K₂SO₄、KOH 和 HNO₃ 电解质溶液, 利用透射电子显微镜、紫外-可见分光光度计等研究电解质对纳米银的显微结构和光谱学性质的影响。结果表明, 不同电解质离子在纳米银胶体表面吸附程度以及导致纳米银胶体聚集和生长程度不同, 从而对纳米银胶体的分散状态和表面电势产生不同影响。这种影响的结果导致其对相同电性纳米银粒子和不同电性纳米银粒子的显微结构和光谱学性质影响不同。

关键词: 纳米银; 电解质; 吸收光谱; 聚集

中图分类号: O614; O647.3

文献标识码: A

文献标识码: 1001-4861(2011)08-1574-07

Effects of Electrolytes on Microstructure and Absorption Property of Silver Nanoparticles

WANG Yue-Hui^{*1} SHEN Jian-Hong² LI Na-Jing¹ JIN Fan¹ HE Qiang¹

(¹Department of Chemistry and Biology, Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan, Guangdong 528402, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The effects of electrolytes, including KCl, KBr, KI, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, K₂CO₃, K₂SO₄, KOH and HNO₃ on microstructure and absorption property of the silver colloids were investigated by transmission electron microscopy and UV-Visible spectroscopy. The results indicate that the effect of the electrolyte ion on the surface silver nanoparticles adsorption capacity and the formation of large particles and aggregates in the solution is different, so the influence on the dispersion of silver nanoparticles and the surface potential is also different. The results lead to the different effects on the microstructure and optical properties of silver nanoparticles with the same or different electrical properties.

Key words: silver nanoparticle; electrolyte; absorption spectroscopy; aggregates

贵金属纳米粒子(1~100 nm)不仅具备纳米粒子所具有的独特性质,如表面与界面、小尺寸、量子尺寸和宏观量子隧道效应等,自身还具有独特的物理及化学性能,如光学性质、磁性质、电磁学性质以及催化和敏感特性等,使其在非线性光学、力学、磁学、电学、催化、生物检测和信息存储等领域展示了广阔的应用前景。贵金属纳米粒子的物理及化学特性与粒子尺寸、形貌、聚集状态、表面电荷等因素有关。目

前对金属纳米粒子的研究已从经典的单颗粒显微结构及性能研究转向颗粒体系及性能研究。比如,将金属纳米粒子引入到各种基质中,通过研究纳米粒子与基质间的表面吸附、脱附、成键、电子转移及能量传递等现象来揭示纳米材料所构成系统的光物理和光化学过程机制^[1-6]。

对于金属纳米颗粒,由于其表面存在大量的自由电子,因此在外部电场的作用下它们也会产生相

收稿日期:2011-02-19。收修改稿日期:2011-04-19。

广东省自然科学基金(No.7300212)和电子科技大学中山学院科研启动基金(No.407YKQ06)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangzsedu@126.com

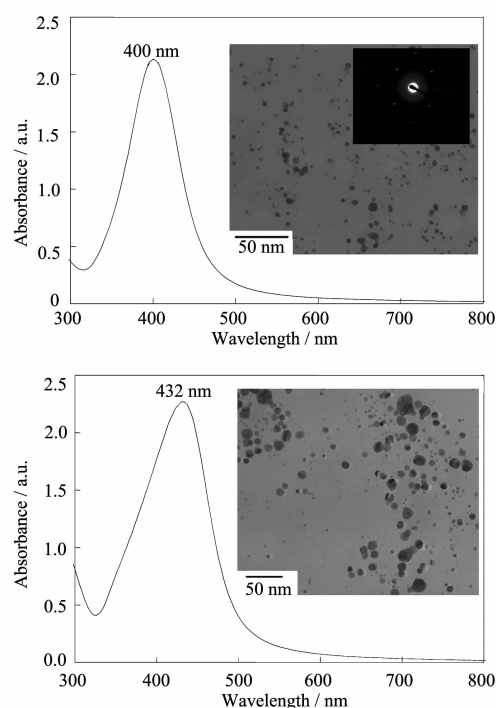
对于纳米颗粒正电中心的集体振动,即表面等离子体共振。因这种振动被限制在纳米材料或结构表面,所以又被称为局部表面等离子体共振(Localized Surface Plasmons Resonance, LSPR)。当纳米颗粒与入射电磁波发生 LSPR 时,就导致在共振频率下对于入射光的强烈吸收以及对颗粒附近电场强度的大大增强($10^6 \sim 10^{10}$ 倍)。前者导致吸收光谱中在共振频率下的强吸收,而后者是表面增强的拉曼散射效应以及其它能量传递现象的物理基础。金、银和铜贵金属纳米粒子在可见光频率的吸收可表现出特异的颜色。除了金属原子的本征电子结构会影响其共振特征,它的 LSPR 特征(吸收谱的峰位、半高宽和线形)还对纳米颗粒的尺寸、形状、尺寸分布及纳米颗粒周围环境的介电性质和颗粒间 LSPR 的耦合十分敏感。电解质会影响纳米结构在溶胶体系中的分散状态和纳米结构表面物理化学性能,从而引起纳米结构所产生的局部电磁场状态的变化^[7-9]。早在 20 世纪 80 年代,研究者就发现 Cl^- 能造成纳米粒子的聚集,并认为纳米粒子的聚集是由于 Cl^- 离子与纳米银表面的活性点结合形成 Ag-Cl 配合物所致。纳米粒子的聚集引起吸收光谱在长波段出现新峰。Thomas 等^[10]研究发现 $\text{Au-BT:Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 中加入电解质会引起荧光强度下降,并在加入时金纳米粒子形成超晶格结构。我们曾经系统地研究了电解质对纳米银粒子与荧光素、联吡啶钌等构成系统的光谱学性质影响^[11-13]。研究表明,不同离子对纳米银粒子所构成系统的稳定性和光谱学性质的影响不同,与纳米粒子的几何状态、界面结构、介电环境、与基质的结合状态等密切相关。实际上,纳米材料所构成系统包含的物理过程非常复杂,迄今为止尚无一致认可的解释。出于对金属纳米粒子的性质与应用的需要,深入细致地研究金属纳米粒子与电解质体系的性质是非常必要的。本文通过光吸收谱和显微结构表征研究了几种电解质对不同电性纳米银粒子的显微结构及光吸收谱的影响,并初步探讨了这种影响机制。

1 实验部分

1.1 实验

实验中所用的 AgNO_3 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 NaBH_4 、 $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 KOH 、 HNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 均为分析纯试剂,溶剂为二次去离子水。正电性纳米银(记为 P-nanoAg)的制备采用硼氢化钠还原硝酸银法^[14],银胶呈亮黄色。负电性纳米银(记为

N-nanoAg)的制备采用单宁酸还原硝酸银法^[15],银胶呈棕黄色。图 1 给出 2 种不同电性的纳米银吸收光谱图和透射电镜图。从图 1 可见,正电性纳米银的平均粒径约为 8 nm,特征吸收峰位为 400 nm。负电性纳米银的平均粒径约为 17 nm,特征吸收峰位为 432 nm。负电性纳米银(N-nanoAg)的吸收峰较正电性纳米银(P-nanoAg)吸收峰红移 32 nm,表明其颗粒尺寸较大,这与 TEM 观察一致(图 1 内插图)。配制相同浓度的两种电性纳米银胶,分别加入不同电解质溶液(浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)均匀混合后放置 1 min,于室温测溶液的吸收光谱。



(A) positive, (B) negative. Inset in (A) is the electron diffraction pattern of Ag nanoparticles

图 1 银胶的吸收光谱和 TEM 图

Fig.1 Absorption spectra and TEM images of silver colloids

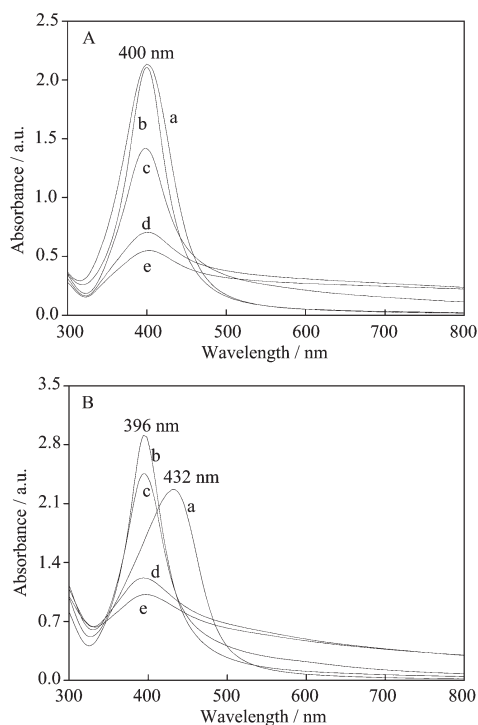
1.2 表征

纳米银大小和形貌采用透射电镜(TEM, JEOL-JEM-200CX 型,日本电子公司)观察。将纳米银滴加在铜网上,室温下自然干燥后在加速电压 200 kV 和不同放大倍数下观察。采用 BROOKHAVEN INSTRUMENTS Zeta 电位计测试纳米银溶胶在室温下的电势。采用 pH-4CT 酸度计监控溶液的 pH 值。采用 760CRT 紫外-可见分光光度计测定吸收光谱,吸收范围是 200~900 nm,分辨率是 2 nm,选用该仪器的标准模式,用石英玻璃比色皿。

2 结果与讨论

2.1 卤素离子对纳米银吸收光谱及稳定性的影响

图 2 给出 2 种纳米银胶中加入 KCl 溶液后的吸收光谱图。从图 2(a)可见,正电性纳米银胶中加入 KCl,随着加入量的增加,纳米银的特征吸收峰强度逐渐下降,并在 500~800 nm 范围内出现一宽吸收带,表明纳米银出现团聚。随着 KCl 增加,500~800 nm 吸收带强度增强,表明纳米银团聚增加。随着 KCl 增加,亮黄色的银胶的颜色逐渐变淡。负电性的纳米银胶中加入 KCl,纳米银胶的特征吸收峰蓝移 36 nm。当加入 0.05 和 0.25 mL 的 KCl 时,纳米银胶的特征吸收峰强度增强,这与正电性纳米银胶的情况不同。随着 KCl 量增加,吸收峰强度逐渐下降,并在 500~800 nm 范围内出现一宽吸收带,表明纳米银出现团聚。随着 KCl 增加,银胶的颜色由棕黄色变为淡黄色至黄绿色。比较图 2(A)和(B)可见,KCl 对正电性纳米银聚集影响大于负电性纳米银。图 3 给出 2 种纳米银胶加入 0.25 mL 的 KCl 的 TEM 图。图 3(A)中可见明显的团聚体和不同尺寸的颗粒。图 3(B)未有明显的团聚体。



Amount of KCl from curve a to e: 0, 0.05, 0.25, 0.5, 0.75 mL

图 2 正电性(A)和负电性(B)银胶中加入 KCl 的吸收光谱
Fig.2 Absorption spectra of the positive (A) and negative (B) silver colloids with different amounts of KCl

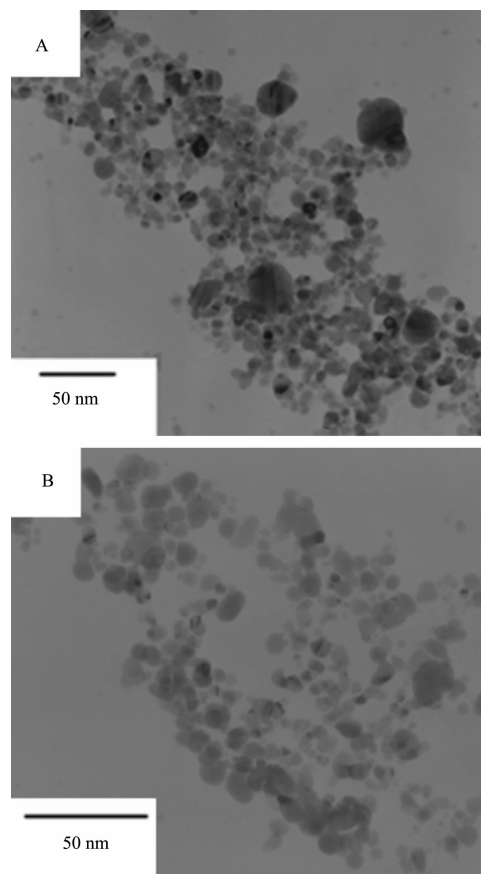


图 3 正电性(A)和负电性(B)银胶中加入 0.25 mL 的 KCl 吸收光谱

Fig.3 TEM images of the positive (A) and negative (B) silver colloids with 0.25 mL KCl

向 2 种纳米银胶中分别加入不同量的 KCl、KBr 和 KI, 纳米银的吸收光谱变化规律与图 2 类似, 故省略。图 4 给出两种纳米银胶中分别加入 0.25 mL 的 KCl、KBr 和 KI 的吸收光谱。从图 4(A)可见, 正电性纳米银胶中加入 KCl, 其特征吸收峰位不变, 加入 KBr 和 KI, 特征吸收峰分别红移 2 和 4 nm。纳米银的特征吸收峰强度下降, 降低程度: KI>KBr>KCl。在 500~800 nm 范围内出现一宽吸收带, 表明纳米银出现团聚。3 种电解质对纳米银胶聚集影响: KI>KBr>KCl。从图 4(B)可见, 负电性纳米银中加入 KCl、KBr 和 KI, 其特征吸收峰分别蓝移 36、32 和 30 nm。加入 KCl 的纳米银特征吸收峰强度增加, 而加入 KBr 和 KI 的银胶特征吸收峰强度下降。对纳米银胶特征吸收峰强度影响: KI>KBr>KCl。在 500~800 nm 范围内出现一宽吸收带, 表明纳米银出现团聚。3 种电解质对纳米银胶聚集影响: KI>KBr>KCl。比较图 4(A)和(B)可见, 3 种电解质对正电性纳米银聚集影响大于负电性纳米银。

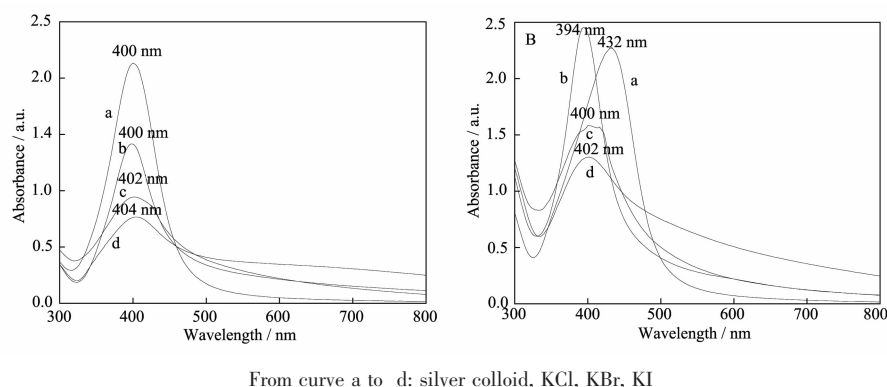


图 4 正电性(A)和负电性(B)银胶中加入 0.25 mL 的 KCl, KBr 和 KI 的吸收光谱

Fig.4 Absorption spectra of the positive (A) and negative (B) silver colloids with 0.25 mL KCl, KBr and KI, respectively

2.2 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 对纳米银吸收光谱及稳定性的影响

图 5 给出 2 种电性的纳米银胶中加入 0.25 mL 的 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 和 $Al(NO_3)_3$ 的吸收光谱。从图 5 可见,正电性的纳米银胶中加入 KNO_3 , 纳米银的特征吸收峰强度略下降;加入 $Mg(NO_3)_2$ 和 $Al(NO_3)_3$ 不仅纳米银的特征吸收峰强度急剧下降,而且在 400~800 nm 范围内出现宽吸收带,表明纳米银出现聚集。

K^+ 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 对纳米银聚集影响: $K^+ < Mg^{2+} < Al^{3+}$ 。负电性纳米银胶中加入 KNO_3 和 $Mg(NO_3)_2$, 仅纳米银的特征吸收峰强度略下降;当加入 $Al(NO_3)_3$ 时,不仅纳米银的特征吸收峰强度下降,而且峰位红移 10 nm, 半高宽增加,表明纳米银粒子出现一定程度的长大和聚集,颗粒尺寸分布范围增加。图 6 给出 2 种电性纳米银胶中加入 0.25 mL 的 $Al(NO_3)_3$ 的 TEM 图。从图 6 可见,正电性纳米银胶中存在大量的团聚体,负电

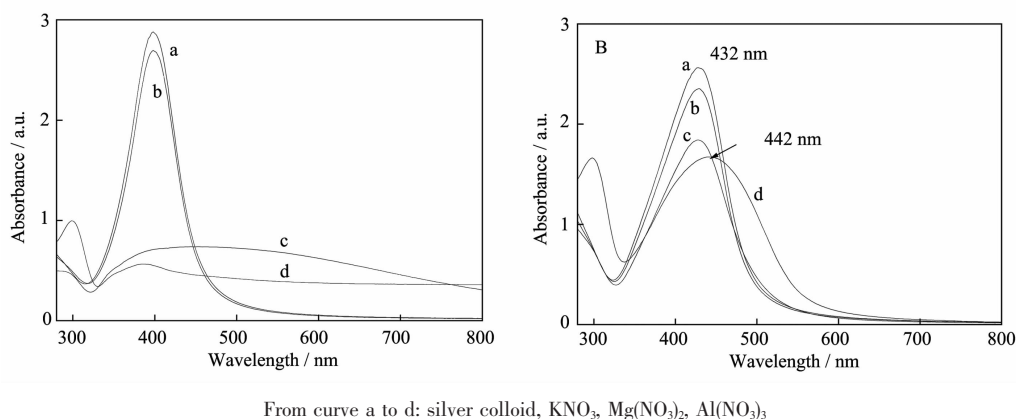


图 5 正电性(A)和负电性(B)银胶中加入 0.25 mL 的 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 和 $Al(NO_3)_3$ 的吸收光谱

Fig.5 Absorption spectra of the positive (A) and negative (B) silver colloids with 0.25 mL KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$ and $Al(NO_3)_3$, respectively

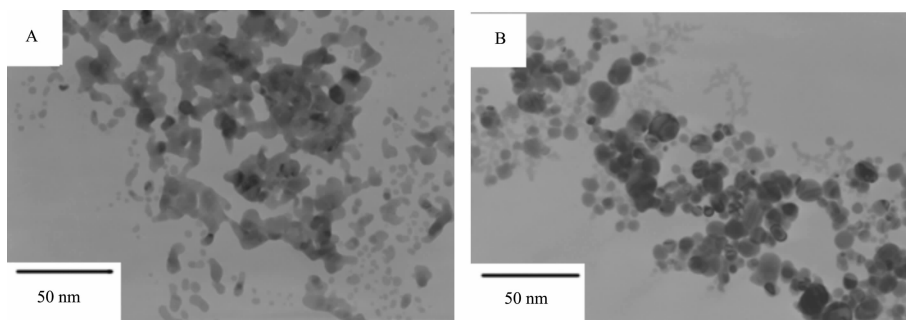


图 6 正电性(A)和负电性(B)银胶中加入 0.25 mL 的 $Al(NO_3)_3$ 的 TEM 图

Fig.6 TEM images of the positive (A) and negative (B) silver colloids with 0.25 mL $Al(NO_3)_3$

性银胶中存在尺寸分布范围较大的颗粒。

2.3 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 对纳米银吸收光谱及稳定性的影响

图 7 给出 2 种电性的纳米银胶中加入 1.0 mL 的 KNO_3 、 K_2CO_3 和 K_2SO_4 的吸收光谱。从图 7 可见, 正电性纳米银胶中加入 KNO_3 和 K_2SO_4 , 仅纳米银的特征吸收峰强度略下降; 当加入 K_2CO_3 时, 纳米银特征吸收峰强度明显下降, 且在长波出现新的吸收峰。负电性纳米银胶中加入 KNO_3 和 K_2SO_4 , 仅纳米银的特征吸收峰强度略下降; 当加入 K_2CO_3 时, 不仅纳米银的特征吸收峰强度明显增强(吸附峰值超过仪器检测限, 故吸收峰值不明显), 且半高宽增加。

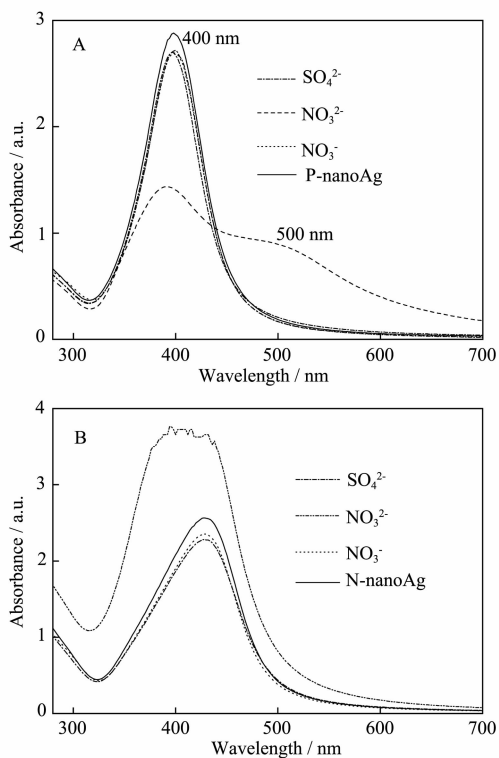


图 7 正电性(A)和负电性(B)银胶中加入 1.0 mL 的 KNO_3 、 K_2CO_3 和 K_2SO_4 吸收光谱图

Fig.7 Absorption spectra of the positive (A) and negative (B) silver colloids with 1.0 mL KNO_3 , K_2CO_3 , and K_2SO_4

2.4 OH^- 和 H^+ 对纳米银吸收光谱及稳定性的影响

图 8 给出 2 种电性的纳米银胶中分别加入 0.25、0.50 mL 的 KOH 和 HNO_3 的吸收光谱。从图 8 可见, 正电性的纳米银胶中加入 KOH , 仅纳米银的特征吸收峰强度略下降; 加入 HNO_3 不仅纳米银的特征吸收峰强度急剧下降, 而且在 400~800 nm 范围内出现宽吸收带, 表明纳米银颗粒出现聚集, 且随

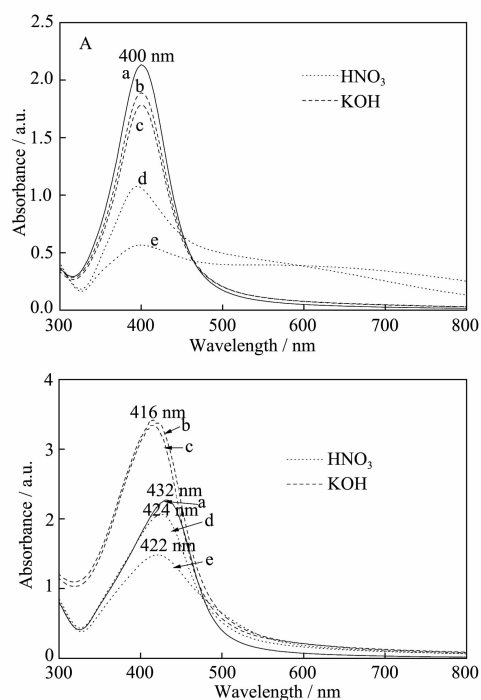


图 8 正电性(A)和负电性(B)纳米银胶中加入 KOH 和 HNO_3 的吸收光谱, 其中, 曲线(a) 纳米银胶, (b) 0.25 mL KOH , (c) 0.50 mL KOH , (d) 0.25 mL HNO_3 , (e) 0.50 mL HNO_3

Fig.8 Absorption spectra of the positive (A) and negative (B) silver colloids with NaOH and HNO_3 . From curve a to e: (a) silver colloid, (b) 0.25 mL KOH , (c) 0.50 mL KOH , (d) 0.25 mL HNO_3 , (e) 0.50 mL HNO_3

着 HNO_3 加入量的增加, 纳米银特征吸收峰强度的下降程度及颗粒聚集程度增加。负电性纳米银胶中加入 KOH , 纳米银的特征吸收峰强度明显增加, 且蓝移 16 nm; 加入 HNO_3 时, 纳米银的特征吸收峰强度下降, 峰位蓝移 8 和 10 nm, 且随着 HNO_3 加入量的增加, 特征吸收峰强度下降和蓝移程度增加。但负电性纳米银中加入 KOH 和 HNO_3 , 在长波段未见明显的吸收带, 表明纳米颗粒没出现明显的聚集或生长。

2.5 纳米银的电解质效应

金属纳米颗粒的光谱学性质主要与金属的介电函数、颗粒形貌和尺寸、颗粒周围环境影响(基体效应, 包覆, 周围介电环境)以及颗粒间的相互作用等有关。金属的表面等离子体共振频率(ω_p)与表面自由电子密度(N)的平方根成正比^[16], 即 $\omega_p = K \times N^{1/2}$ 。其中, K 是与金属晶格介电常数和电子的有效质量等因素有关的常量; N 是单位面积中自由电子的数目。当金

属胶体表面的自由电子密度发生改变时, ω_p 发生改变,从而引起吸收光谱的改变。金属纳米颗粒的稳定性主要由颗粒表面双电层的形成及由它引起的库仑斥力和颗粒表面吸附功能团形成空间位阻决定。当银胶中加入电解质,离子会在银胶表面吸附或者与表面官能团作用,从而破坏纳米银表面电荷和包覆层的分布,使银胶颗粒表面电荷性质、粒径和分散性都发生明显改变,这些改变直接导致胶体的重组和堆积,造成光吸收和发光信号的变化以及颗粒生长或聚沉。

研究认为离子在银胶表面的吸附导致体系中存在纳米银粒子和吸附表面态两种光吸收源^[18]。等离子体共振吸收因胶体表面包覆层的存在使得入射到胶体的光强度下降,导致等离子体共振吸收下降,长波段的吸收强度增加(如图2、4、5、8)。此外,颗粒生长或聚沉形成不同尺寸分布的颗粒也会导致长波段吸收增加。随着电解质浓度的增加,表面包覆层增厚,颗粒聚集程度增加,以致银胶等离子体共振吸收不断下降,长波段的吸收不断增加(图2)。研究结果表明,电解质对正电性银胶和负电性银胶的光谱学性质和凝聚状态的影响不同。银胶中加入卤素离子时,卤素离子与纳米银粒子间存在较强相互作用,卤素离子吸附在纳米银离子表面,并易夺取纳米银粒子表面的电子并促进电子转移,从而导致纳米银粒子团聚和生长(图3),从而引起纳米银表面等离子体共振吸收峰降低,长波段吸收增强(图2和图4)。卤素离子对正、负电性的纳米银胶均会引起上述作用。但在负电性银胶中,阴离子的吸附,导致胶体表面的自由电子数目增加,表面自由电子密度增加,从而使 ω_p 变大。因此,银胶的吸收峰蓝移(图2和图4)。此外,蓝移还与纳米颗粒的量子尺寸效应以及吸附分子与颗粒间的电荷转移跃迁有关。从图4可见,卤素离子所引起的银胶吸收光谱的变化程度不同,说明电解质离子引起银胶光谱学性质的改变不仅仅是库仑引力作用,还与离子其他特性如电负性等有关。

不同离子与纳米银颗粒的作用能力不同引起银胶光谱学性质不同。从图5和图7可见, K^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对正(负)电性的纳米银胶吸收光谱影响甚微,表明这些离子与纳米银粒子间的相互作用较弱,并未取代银粒子表面的吸附物,而是在胶体表面的分散层中形成包覆层,吸附部分入射光,从而使银胶特征吸收和峰强度略下降。 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 CO_3^{2-} 、 H^+ 使得正电性纳米银胶在长波段出现明显的强吸收带,表明他

们与银胶间作用较强,不仅改变了胶体的分散状态而且也影响了胶体的表面电势。 CO_3^{2-} 和 OH^- 使得负电性纳米银胶的吸收峰强度明显增强。亲核离子为金属粒子表面的空轨道提供成对电子,与胶体表面的作用是一种化学作用,与银粒子间以某种键的形式相互作用,造成胶体共振吸收和表面活性的改变。电解质离子的吸附将导致金属表面电学性质的改变,主要是双电层的形成和颗粒费米位能的改变,常常导致胶体的形貌、尺寸以及等离子体共振模式的改变^[17-19]。

3 结 论

向2种不同电性的纳米银溶胶中分别加入KCl、KBr、KI、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 K_2CO_3 、 K_2SO_4 、KOH和 HNO_3 电解质溶液,电解质溶液,利用透射电子显微镜、紫外-可见分光光度计等研究电解质对纳米银的显微结构和光谱学性质的影响。结果表明,电解质离子与纳米银粒子间存在相互作用,这种相互作用造成电解质离子在纳米银胶体表面吸附程度不同,也导致纳米银胶体不同程度的聚集和生长,从而对纳米银胶体的分散状态和表面电势产生影响。这种影响的结果不仅使得纳米银胶体的特征吸收峰强度和峰位不同程度地改变,而且长波段出现新峰和光吸收增强。分析认为电解质离子的电性、电荷量、电负性以及亲核性等特性决定其与纳米银粒间的相互作用强弱,导致其对相同电性纳米银粒子和不同电性纳米银粒子的显微结构和光谱学性质影响不同。

参考文献:

- [1] Lakowicz J R. *Anal. Biochem.*, **2004**,**324**:153-169
- [2] Fu Y, Jian Z, Lakowicz J R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**: 5540-5541
- [3] Jian Z, Fu Y, Li G, et al. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2010**,**400**:111-116
- [4] Fu Y, Jian Z, Lakowicz J R. *Proc. SPIE*, **2010**,**7569**:756903-1-6
- [5] Fu Y, Lakowicz J R. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:7492-7495
- [6] Zhang J, Fu Y, Lakowicz J R. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**: 19404-19410
- [7] Lakowicz J R. *Anal. Biochem.*, **2005**,**337**:171-194
- [8] WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHOU Ji(周济), SHI Shi-Kao(石士考). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*,

- 2006,9**:1579-1584
- [9] Chowdhury M H, Ray K, Gray S K, et al. *Anal. Chem.*, **2009,81**,1397-1403
- [10]Ipe B I, Yoosaf K, Thomas K G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006, 128**:1907-1913
- [11]WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHOU Ji(周济), WANG Ting (王婷). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008,24**:409-414
- [12]WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHOU Ji(周济), WANG Ting (王婷). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008,24**:205-210
- [13]WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHOU Ji(周济), SHI Shi-Kao (石士考). *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guang Puxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2007,127**:1377-1380
- [14]WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHOU Ji(周济), SHI Shi-Kao (石士考). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006,22**:1579-1584
- [15]Si M Z, Wu R G, Zhang P X. *Chinese J. Chem. Phys.*, **2001, 14**:465-468
- [16]Procházka M, Štěpánek J, VlckováB, et al. *J. Mol. Struct.*, **1997,410-413**:213-216
- [17]Ausloos M, Clippe P. *Phys. Rev. B*, **1978,18**:717-721
- [18]Fang Y, Wang W N, Ni D H, et al. *Acta Physica Sinica*, **1990,39**:46-50
- [19]Wang W N, Fang Y, Fu S Y. et al. *Acta Physica Sinica*, **1990,39**:177-182