

不同溶剂体系生成纳米银形貌研究

陈艳艳¹, 陈广学¹, 崔艳艳², 陈奇峰¹, 邵磊¹, 杨宇¹

(1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640;

2. 广东工业大学, 广州 510006)

摘要: **目的** 为优化化学还原法合成纳米银的路径, 对比研究乙醇、乙二醇、去离子水等3种溶剂中生成纳米银的形貌和粒径。 **方法** 首先采用化学还原的方法, 分别在乙醇、乙二醇、去离子水中利用水合肼还原硝酸银, 控制反应温度为60℃, 并用磁力搅拌器剧烈搅拌, 制得PVP保护的纳米银, 然后用紫外-可见分光光度计、扫描电子显微镜和马尔文激光粒度仪进行表征。 **结果** 3种溶液反应体系中都生成了球形纳米银, 平均粒径分别为35, 40和53 nm。其中, 乙醇溶液体系条件下生成的球形纳米银粒度小, 粒径分布窄, 乙二醇溶液体系条件生成的纳米银粒度稍大, 粒径分布稍宽, 去离子水体系中生成的球形纳米银粒度最大, 粒径分布最宽。此外, 去离子水中生成的纳米银形貌多样, 不仅生成球形纳米银, 还生成了少量形状各异的纳米银。 **结论** 乙醇作为溶剂有利于生成粒径较小且分布均匀的球形纳米银。

关键词: 纳米银; 化学还原; 形貌; 粒度

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)21-0034-04

Morphology of Nano Silver Synthesized in Different Solvent Systems

CHEN Yan-yan¹, CHEN Guang-xue¹, CUI Yan-yan², CHEN Qi-feng¹, TAI Jing-lei¹, YANG Yu¹

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640,

China; 2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: The aim of this work was to optimize the synthesis route for silver nanoparticles by chemical reduction method, the morphology and particle size of nanosilver synthesized in three solvents, namely ethanol, ethylene glycol(EG) and deionized water, were comparatively studied. Firstly, chemical reduction methods were used to prepare nanosilver under PVP protection in ethanol, ethylene glycol and deionized water respectively using silver nitrate as Ag precursor and hydrazine hydrate as reductant, the reaction temperature was kept at 60℃ and the reaction system was vigorously stirred with magnetic force. Then UV-Vis spectrophotometer, scanning electron microscope and Malvern laser particle size analyzer were used to characterize the morphology and particle size of silver nanoparticles. All three reaction systems generated spherical nano-silver, and the average particle size was 35 nm in ethanol system, 40 nm in ethylene glycol system and 53 nm in deionized water system respectively, and the width of particle size distribution increased in the order of ethanol, ethylene glycol, and deionized water system. Besides, the morphology of nano-silver generated in deionized water was diverse, including mainly spherical nano-silver and a small amount of anisotropically shaped nano-silver. In conclusion, using ethanol as a solvent helped produce small and uniform spherical nano silver.

KEY WORDS: nanosilver particle; chemical reduction; morphology; particle size

收稿日期: 2015-03-20

基金项目: 广东省省级科技计划(2013B010401007)

作者简介: 陈艳艳(1989—), 女, 广东梅州人, 华南理工大学硕士生, 主攻纳米导电油墨。

通讯作者: 陈广学(1963—), 男, 博士, 华南理工大学教授、博导, 主要研究方向为数字图像信息处理、数字加网与高保真印刷、印刷包装材料等。

由于纳米银材料具有小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应等,纳米银表现出与块状银不同的电、磁、光、催化和热力学性能^[1-4]。纳米银的独特性能使其在抗菌包装材料^[4-9]、高效催化剂^[2]、光吸收材料^[10]、传感器、导电胶^[11]、导电浆料^[1]、导电油墨^[12-15]和高性能电极材料等领域中得到了广泛应用和研究。粒度小且均匀的纳米银的快速制备是其得以广泛应用的关键。

目前纳米银制备方法包括机械球磨法、热分解法、化学还原法、电化学法、微波还原法等。其中化学还原法不仅包括使用水合肼和硼氢化钠等强还原剂的方法,也包括高温下利用乙二醇还原的方法。利用强还原剂在保护剂条件下还原银盐水溶液的化学还原法得到了学者们广泛的研究,是最常见的方法之一,其具有简单、方便、快速的特点,但该方法生成的球形纳米银通常粒径分布比较宽^[2]。有学者分析了乙醇的碳氢骨架链利于PVP大分子舒展的特性,在乙醇溶液中利用PVP还原制得小粒径球形纳米银^[16],虽然不用额外添加还原剂,但其反应时间长,反应效率低,不利于应用和推广。众多研究中,多元醇法也是较为成熟的纳米银制备方法,该方法中乙二醇既作为溶剂也作为还原剂(通常是高温120℃回流条件)。Dongjo Kim等人采用加热硝酸银乙二醇溶液和注射硝酸银水溶液的方法制得了粒径小、分布窄的球形纳米银^[17]。

可见,去离子水、乙醇、乙二醇是制备纳米银的常用溶剂,同时也是制备喷墨纳米导电银浆的常用溶剂^[1,18]。很少学者研究对比去离子水、乙醇、乙二醇溶液生成纳米银的形貌和粒径,因此有必要对这3种溶剂制备所得的纳米银形貌和粒径进行探究。

文中在反应体系温度为60℃时,磁力剧烈搅拌条件下,分别在乙醇、乙二醇、去离子水中利用水合肼与硝酸银反应,制得PVP保护的纳米银,并对3种溶剂中制得的纳米银的形貌和粒径进行表征和对比分析,以寻求更佳的纳米合成工艺。

1 实验

1.1 试剂和仪器

试剂:硝酸银、无水乙醇,AR级,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇,AR级,江苏强盛功能化学股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮,PVP K30,上海伯奥生物科技有限公司;去离子水。

仪器:AL204电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;恒压漏斗,S3100紫外-可见分光光度计;ZEISS场发射扫描电子显微镜;ZEN3600马尔文激光粒度仪。

1.2 样品合成

称取3份相同的硝酸银和PVP,保持PVP和硝酸银的摩尔比为1.5。其中,PVP以单体分子量计算,分别溶于20 mL的去离子水、无水乙醇、乙二醇溶剂中,将水合肼和相应溶剂以1:30(体积比)配成体积分数为3.23%的溶液,设置DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器的温度为80℃,待升温至目标温度后,将盛有PVP硝酸银的水溶液、乙醇溶液、乙二醇溶液的圆底烧瓶置于油浴锅中,用温控计检测反应体系的温度。待温度达到并稳定在60℃时,利用恒压漏斗先快后慢地向体系中滴加配置好的水合肼溶液,滴加时间为2 min左右,滴加完成,结束反应。

1.3 产物表征

取反应后的纳米银分散液,用相应的溶剂稀释相同倍数后,用型号为S3100的紫外可见分光光度计分析纳米银粒子的光学性能。取数滴纳米银分散液于铜版纸上,于真空烘箱中干燥,采用ZEISS扫描电子显微镜观察分析纳米银粒子的形貌。取纳米银分散液,用相应的溶剂稀释数倍后,用马尔文激光粒度仪分析纳米银的粒径大小和分布。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱分析

经相应溶剂稀释相同倍数的纳米银分散液的紫外-可见光谱见图1。乙醇、乙二醇、去离子水等3种溶剂反应体系中生成的纳米银的紫外吸收峰位置分别为416,424,421 nm,相对应的半高宽波长分布分别为381~455,387~468,382~492 nm。可见,3种条件下生成的纳米银吸收峰与文献报道的球形或近球形纳米银的表面等离子体共振吸收峰相一致^[19],SEM也表明纳米银是球形结构。球形纳米银的紫外吸收峰位置随颗粒尺寸变化而发生红移或蓝移,红移表明粒径变大,蓝移表明粒径变小^[19-20]。相对于吸收峰为421 nm的B曲线,C曲线的吸收峰蓝移了5 nm,A曲线的吸收峰红移了3 nm,说明乙醇溶剂反应体系生成的纳米银颗粒粒

径相对于去离子水溶剂体系的要小,乙二醇溶剂反应体系生成纳米银的粒径最大。金属胶体吸收峰的半宽越高,粒子尺寸分布就越广泛^[20]。曲线A,B,C的半高宽分别为81,110和74 nm,说明乙醇溶剂体系生成纳米银粒径分布最窄,乙二醇溶剂体系其次,去离子水溶剂体系最宽。曲线B在463 nm处出现小尖峰,这可能是由于这部分纳米银的形状发生改变,不局限于单一的球形,可能还会生成形状各异的粒子^[19]。

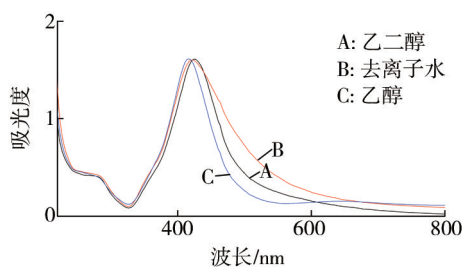


图1 纳米银分散稀释液的紫外-可见光谱

Fig.1 UV-visible spectra of nano silver dispersion dilution

2.2 SEM形貌和马尔文粒度分析

2.2.1 乙醇溶剂体系纳米银形貌粒度分析

乙醇溶剂体系生成纳米银SEM和粒度分布见图2,从图2a可知,乙醇溶剂反应体系生成粒径小且分布均匀的球状纳米银,经马尔文激光粒度仪分析,该体系生成纳米银的平均粒径为35 nm。图2b为该体系纳米银的粒度分布,可知该体系生成粒径为20~60 nm的纳米银,纳米银粒径分布窄,与图1中乙醇溶剂体系生成纳米银的紫外-可见光谱分析结果一致。从图2a也可看出,生成纳米银的实际粒度及分布与马尔文粒度分析结果一致。

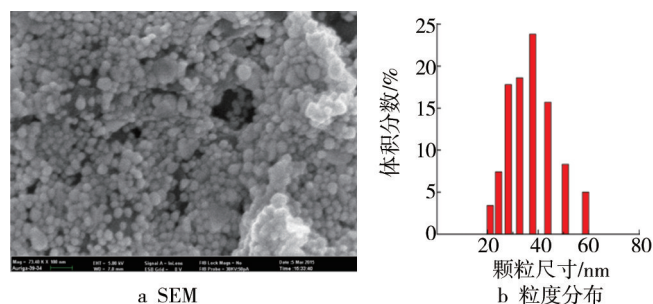


图2 乙醇溶剂体系生成纳米银SEM和粒度分布

Fig.2 SEM image and particle size distribution of nanosilver generated in ethanol solvent system

乙醇不仅对硝酸银和PVP具有良好的溶解能力,而且具有与PVP相同的疏水碳氢骨架链,因此乙醇作为溶剂有利于PVP大分子的舒展,充分舒展的PVP大

分子通过侧链吡咯烷酮环上的N,O原子能更好地吸附在纳米银粒子的表面,阻止粒子的进一步长大,并有效避免了粒子间因碰撞而发生的团聚,从而生成了粒度小且分布均匀的纳米银粒子。另一方面,乙醇溶剂中充分舒展的PVP分子具有一定的还原性,可使银离子还原成单质银^[16],故在乙醇溶剂体系中,银离子还原速度快,易形成众多单晶晶核,纳米银形核速度大于纳米银的生长速度,有利于小粒径且分布均匀的纳米银的生长。

2.2.2 乙二醇溶剂体系纳米银形貌粒度分析

乙二醇溶剂反应体系生成纳米银SEM和粒度分布见图3,从图3a可以看出,该体系合成的纳米银形貌均为球形。虽然生成大量粒径较小的球形纳米银,但其粒径的均匀性远不如乙醇溶剂体系的好。经马尔文激光粒度仪分析,该体系生成纳米银平均粒径为40 nm。该体系生成纳米银的粒度分布见图3b,可知该体系中生成的球形纳米银粒度分布从十几纳米至100 nm左右,粒度分布较于乙醇溶剂体系的稍宽。

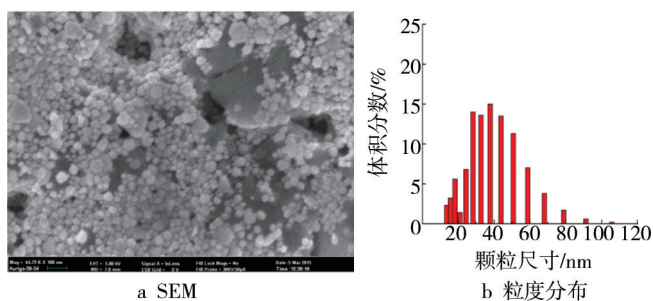


图3 乙二醇溶剂体系生成纳米银SEM和粒度分布

Fig.3 SEM image and particle size distribution of nanosilver generated in EG solvent system

2.2.3 去离子水溶剂体系纳米银形貌粒度分析

去离子水溶剂反应体系生成纳米银SEM和粒度分布见图4,从图4a可以看出,去离子水溶剂反应体系合成的纳米银的形貌以球形为主,同时还生成了

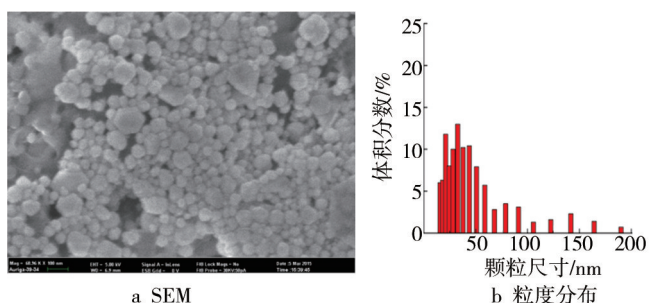


图4 去离子水溶剂体系生成纳米银SEM和粒度分布

Fig.4 SEM image and particle size distribution of nanosilver generated in deionized water solvent system

形状为六边形、三角形的粒子,与图1中紫外-可见光谱分析结果一致。这可能是由于水溶剂体系中还原出来的银原子扩散速度低于结晶速度,部分晶种进行了各向异性生长造成的。经马尔文激光粒度仪分析,该体系生成纳米银平均粒径为53 nm。该体系生成纳米银的粒度分布见图4b,可知该体系中生成的球形纳米银粒度分布从十几纳米至接近200 nm,粒度分布宽,从图4a可直观地看出该体系生成的纳米银均匀性差。

3 结语

文中在乙醇、乙二醇、去离子水等3种溶剂体系中,在温度为60℃的条件下利用水合肼还原硝酸银溶液制得PVP保护球形纳米银,3种条件下生成纳米银平均粒径分别为35,40,53 nm。实验得出,在PVP/硝酸银(摩尔比)为1.5,硝酸银摩尔浓度为0.1 mol/L,水合肼体积分数为3.23%,乙醇溶剂反应体系生成的纳米银平均粒径最小且粒度最均匀。3种溶剂中,在相同条件下,乙醇作为溶剂有利于粒径小且分布均匀的球形纳米银的生成,并且由于乙醇易挥发,无毒,易通过旋蒸方法进行回收利用,不仅能节约成本,也可避免对环境造成危害。用该方法合成纳米银操作简单方便,且反应时间短,有利于快速生成小粒径、均匀球形纳米银,为纳米银的快速合成提供了新的路径,有利于纳米银在各领域的广泛推广和应用。

参考文献:

- [1] KIM D, MOON J. Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics[J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2005, 8(11): 30—33.
- [2] 钟浩权,叶伟杰,王小英,等. 纳米银的研究进展[J]. *纳米技术*, 2012(2): 50—57.
ZHONG Hao-quan, YE Wei-jie, WANG Xiao-ying, et al. Research Progress of Nanosilver[J]. *Journal of Nanotechnology*, 2012(2): 50—57.
- [3] JANARDHANAN R, KARUPPAIAH M, HEBALKAR N, et al. Synthesis and Surface Chemistry of Nano Silver Particles[J]. *Polyhedron*, 2009, 28(12): 2522—2530.
- [4] 陈萌,罗世永,许文才. 纳米银制备及其在抗菌包装和印刷中的应用[J]. *包装工程*, 2009, 30(5): 90—92.
CHEN Meng, LUO Shi-yong, XU Wen-cai. Preparation of Nanoscale Silver Particles and Its Application in Antimicrobial Packaging and Printing[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(5): 90—92.
- [5] 汤建新,邓靖,李文,等. 纸质基材抗菌包装及性能研究[J]. *湖南工业大学学报*, 2011, 25(5): 6—8.
TANG Jian-xin, DENG Jing, LI Wen, et al. Research on Paper Substrate Antimicrobial Package and Its Performance[J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2011, 25(5): 6—8.
- [6] 魏华,许文才,李东立. 抗菌技术及其在包装行业中的应用[J]. *包装工程*, 2008, 29(10): 131—133.
WEI Hua, XU Wen-cai, LI Dong-li. Anti-bacteria Technology and Its Application in Packaging Industry[J]. *Packaging Engineering*, 2008, 29(10): 131—133.
- [7] 孙森,郝喜海,邓靖,等. 抗菌包装薄膜的研究进展[J]. *包装学报*, 2011(3): 6—10.
SUN Miao, HAO Xi-hai, DENG Jing, et al. Research Progress of Antibacterial Film for Packaging[J]. *Packaging Journal*, 2011(3): 6—10.
- [8] 卢叶,杨福馨,张恒光. 载银抗菌剂/LDPE 抗菌薄膜的制备与性能研究[J]. *包装工程*, 2013, 34(11): 27—30.
LU Ye, YANG Fu-xin, ZHANG Heng-guang. Preparation and Properties of Silver-loaded LDPE Antibacterial Films[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(11): 27—30.
- [9] 蔡佑星,金玉洁,王章苹. LDPE/Nano-Ag 复合膜的抗菌性[J]. *包装工程*, 2010, 31(9): 54—56.
CAI You-xing, JIN Yu-jie, WANG Zhang-ping. Antibacterial Property of LDPE/Nano-Ag Composite Membrane[J]. *Packaging Engineering*, 2010, 31(9): 54—56.
- [10] 余航,丁夕然,白帆,等. 形貌可控银纳米粒子制备及其在太阳能电池中的应用[J]. *中国科技论文*, 2012, 7(2): 135—141.
YU Hang, DING Xi-ran, BAI Fan, et al. Synthesis of Morphology Controllable Silver Nanoparticles and Their Applications in Solar Cells[J]. *China Science Paper*, 2012, 7(2): 135—141.
- [11] CHEN C, WANG L, LI R, et al. Effect of Silver Nanowires on Electrical Conductance of System Composed of Silver Particles[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(9): 3172—3176.
- [12] 李金焕,陆建辉,王玉丰,等. 金属银导电油墨的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2014, 33(11): 14—17.
LI Jin-huan, LU Jian-hui, WANG Yu-feng, et al. Research Progress on the Conducting Inks of Metal Silver[J]. *Electronic Components and Materials*, 2014, 33(11): 14—17.
- [13] 姜皎洁,刘文涛,黄灵阁,等. 无线射频识别技术用导电油墨的研究[J]. *材料导报*, 2015, 29(1): 121—126.
JIANG Jiao-jie, LIU Wen-tao, HUANG Ling-ge, et al. State of the Art of the Studies on Conductive Ink for Radio Frequency Identification Antenna[J]. *Materials Review*, 2015, 29(1): 121—126.
- [14] 赵文,李路海,胡旭伟,等. 纳米银导电层浸泡后处理方法的研究[J]. *中国印刷与包装研究*, 2013(2): 51—55.

- 能评估方法研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(2): 98—102.
- XIE Zhen-bo, LI Hong-wei, CAI Na, et al. Research on the Effectiveness Evaluation Method for Integrated Monitor System of Air-engine[J]. Equipment Environmental Engineering.
- [6] 陈策, 范良凯, 冯兆祥. 大桥钢箱梁用节能型复合除湿机的设计构想[J]. 桥梁建设, 2009, 10(6): 76—79.
- CHEN Ce, FAN Liang-kai, FENG Zhao-xiang. Design Conception of Energy-Saving Composite Dehumidifier for Bridge Steel Box Girder[J]. Bridge Construction, 2009, 10(6): 76—79.
- [7] 张昊蒙. 试分析继电器在低压电器领域的应用措施[J]. 科技与创新, 2014, 2(12): 1—2.
- ZHANG Hao-meng. Try to Analyze the Relay Application in Low-voltage Electrical Field Measures[J]. Science and Technology & Innovation, 2014, 2(12): 1—2.
- [8] 周志敏, 李允. 浅析继电器的选型与应用[J]. 电气开关, 2004, 3(2): 1—4.
- ZHOU Zhi-min, LI Yun. Analyzing Selection and Application of a Relay[J]. Electric Switchgear, 2004, 3(2): 1—4.
- [9] 虞日跃, 史洪源. RS-485总线的理论与实践[J]. 电子技术应用, 2001, 27(11): 23—25.
- YURI-yue, SHI Hong-yuan. Theory and Practice of RS-485 BUS[J]. Application of Electronic Technique, 2001, 27(11): 23—25.
- [10] 阳宪惠. 现场总线技术及其应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- YANG Xian-hui. On-the-Spot Bus Technology and Application[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1999.
- [11] 刘韬, 程恺英, 韩惠婕, 等. 测试软件开发工具发展现状及趋势[J]. 电脑知识与技术, 2013, 16(7): 4234—4235.
- LIU Tao, CHENG Kai-ying, HAN Hui-jie, et al. Status and Developing Tendency of Test Software Developing Tool[J]. Computer Knowledge and Technology, 2013, 16(7): 4234—4235.
- [12] 王鹏. 基于RS485总线的转矩流变仪测控系统的研制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2007.
- WAMH Peng. The Development of Measuring and Controlling System of Torque Rheometer Based on RS-485 Bus[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2007.
- [13] 李成新, 何希盈, 朱伟东, 等. 基于Modbus的坑道温湿度监控系统的设计[J]. 船电技术, 2012, 32(10): 29—31.
- LI Cheng-xin, HE Xi-ying, ZHU Wei-dong, et al. Design of Tunnel Temperature and Humidity Monitoring System Based on Modbus Protocol[J]. Marine Electric & Electronic Engineering, 2012, 32(10): 29—31.
- [14] 朱鹏飞, 刘文敬. Modbus通信协议在分布式控制系统中的应用[J]. 微计算机信息, 2006, 28(10): 115—117.
- ZHU Peng-fei, LIU Wen-jin. The Application for Distributed Control System Communication Based on Modbus Protocol[J]. Microcomputer Information, 2006, 28(10): 115—117.
- [15] 张青培, 王直. 基于ZigBee无线传感网络的SMT厂房温湿度监控系统设计[J]. 电子设计工程, 2013, 3(1): 81—84.
- ZHANG Qing-pei, WANG Zhi. Design on SMT Workshop Temperature and Humidity Monitoring System Based on Zig-Bee Wireless Sensor Network[J]. Electronic Design Engineering, 2013, 3(1): 81—84.
- [16] 杨东, 谢菲, 杨晓刚, 等. 分布式数据库技术的研究与实现[J]. 电子科学技术, 2015, 2(1): 87—94.
- YANG Dong, XIE Fei, YANG Xiao-gang, et al. Research and Implementation of Distributed Database Technology[J]. Electronic Science & Technology, 2015, 2(1): 87—94.

(上接第37页)

- ZHAO Wen, LI Lu-hai, HU Xu-wei, et al. Research on Immersing Post-treatment Method of Nanometer Silver Conductive Layer[J]. China Printing and Packaging Study, 2013(2): 51—55.
- [15] 陈海生, 屈贞财, 官燕燕, 等. 用于水性导电油墨的纳米银分散液的制备[J]. 包装工程, 2013, 34(13): 102—105.
- CHEN Hai-sheng, QU Zhen-cai, GUAN Yan-yan, et al. Preparation of Nano-silver Dispersion Liquid for Water-based Conductive Ink[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(13): 102—105.
- [16] 吴丹, 王维, 邱小林, 等. 室温制备纳米银醇溶胶[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1517—1521.
- WU Dan, WANG Wei, QIU Xiao-lin, et al. Room-temperature Preparation for Ethanol Colloid of Silver Nanoparticles[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(7): 1517—1521.
- [17] KIM D, JEONG S, MOON J. Synthesis of Silver Nanoparticles Using the Polyol Process and the Influence of Precursor Injection[J]. Nanotechnology, 2006, 17(16): 4019—4024.
- [18] KIM D, JEONG S, PARK B K, et al. Direct Writing of Silver Conductive Patterns: Improvement of Film Morphology and Conductance by Controlling Solvent Compositions[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(26): 264101.
- [19] 姚宝慧, 徐国财, 张宏艳, 等. PVP催化还原及稳定化纳米银的微波合成[J]. 无机化学学报, 2010, 26(9): 1629—1632.
- YAO Bao-hui, XU Guo-cai, ZHANG Hong-yan, et al. Synthesis of Nanosilver with Polyvinylpyrrolidone (PVP) by Microwave Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(9): 1629—1632.
- [20] 和俊, 司民真. 纳米银的制备及其应用[J]. 光散射学报, 2008, 20(1): 42—46.
- HE Jun, SI Min-zhen. Nanometer Silver Preparation and Its Application[J]. The Journal of Light Scattering, 2008, 20(1): 42—46.