

不同还原剂对银粒子生长形貌的影响

严林娟¹, 陈挺², 王青³, 陈广学^{1,3}

(1.华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640; 2.广东彩乐智能包装科技有限公司, 中山 528462; 3.深圳市裕同包装科技股份有限公司, 深圳 518132)

摘要: **目的** 探究不同还原剂在纳米银粒子合成过程中对其粒径、尺寸分布和形貌的影响。**方法** 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂, 选择葡萄糖、抗坏血酸、柠檬酸钠、乙二醇作对照, 通过化学还原的方法, 并将反应温度控制在 60 °C 来制备纳米银粒子。通过马尔文激光粒度仪、X-射线衍射光谱(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外-可见光谱(UV-vis)等对所制备银粒子进行表征。**结果** 采用葡萄糖为还原剂时, 制备出了粒径较小(平均粒径为 51 nm)且分布均匀的球形纳米银; 将抗坏血酸作为还原剂时, 出现了晶体颗粒聚集而成的球状团聚体, 平均粒径为 67 nm; 柠檬酸钠还原出的纳米银粒子集中分布在 15 nm 左右以及 100 nm 左右, 平均粒径为 57 nm; 乙二醇在相同条件下还原出了球形、棒状、三角片等形状的纳米银粒子, 平均粒径为 107 nm。**结论** 采用葡萄糖作为还原剂, 更容易制备出球形、粒径小且分散均匀的纳米银粒子。

关键词: 纳米银; 还原剂; 粒径

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)03-0081-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.03.011

Influence of Different Reducing Agents on the Growth Morphology of Silver Particles

YAN Lin-juan¹, CHEN Ting², WANG Qing³, CHEN Guang-xue^{1,3}

(1.State Key Laboratory of PULP and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2.Guangdong Caile Intelligent Packaging Technology Co., Ltd., Zhongshan 528462, China; 3.Shenzhen Yutong Packaging Technology Co., Ltd., Shenzhen 518132, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effects of different reducing agents on the particle size, size distribution and morphology of nano-silver particles during their synthesis. With polyvinylpyrrolidone (PVP) as dispersant, and glucose, ascorbic acid, sodium citrate and ethylene glycol as control, the nano-silver particles were prepared by chemical reduction method and the reaction temperature was controlled at 60 °C. The prepared silver particles were characterized by Malvern particle size analyzer, X-ray diffraction spectroscopy (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and ultra-violet-visible spectroscopy (UV-vis), etc. Spherical nano-silver with smaller particle size (average particle size: 51 nm) and uniform distribution was obtained, when glucose was used as reducing agent. When ascorbic acid was used as reducing agent, spherical aggregates formed by aggregation of crystal particles appeared, with an average particle size of 67 nm. Nano-silver particles reduced by sodium citrate were concentrated at about 15 nm and about 100 nm with an average

收稿日期: 2018-09-30

基金项目: 广州科技计划(201607020045); 深圳市发改委“深圳市纳米智能涂料材料工程实验室”项目专项资金(深发改[2016]939)

作者简介: 严林娟(1996—), 女, 华南理工大学硕士生, 主攻纳米银导电材料。

通信作者: 陈广学(1963—), 男, 博士, 华南理工大学教授, 主要研究方向为数字印刷与智能包装。

size of 57 nm. Under the same conditions, the ethylene glycol reduced nano-silver particles of spherical, rod and triangular plate shapes, with an average size of 107 nm. With glucose as reducing agent, it is easier to prepare spherical nano-silver particles with small particle size and uniform dispersion.

KEY WORDS: nano-silver; reducing agent; particle size

纳米银因其导电性、抗氧化性优良及表面能、表面活性、催化性能高,使得纳米银颗粒在抗菌包装材料^[1-2]、催化剂^[3]、光吸收材料^[4]、导电胶^[5]、导电浆料^[6]、导电油墨^[7-9]等领域得到了广泛应用。

纳米银颗粒的制备方法主要有物理粉碎法^[10]、机械球磨法^[11]、化学还原法^[12]、电化学法^[13]、光催化还原法^[14]、水热合成法^[15]、 γ 射线法^[16]等,各具优缺点。化学还原法由于所需实验条件简单、易于控制而获得广泛应用,因此文中选用此方法制备纳米银粒子。

利用肼、硼氢化钠、甲醛等还原剂在保护剂条件下还原银盐溶液,该方法反应速率快,产生的纳米颗粒粒径小且多为球形或类球形。这类还原剂或多或少都带有毒性,势必会对环境造成污染,违背了环境友好原则。基于环保方面考虑,文中拟选择环境友好的葡萄糖、抗坏血酸、柠檬酸钠、和乙二醇等4种试剂作为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,AgNO₃溶液为银源,在60℃条件下合成不同粒径及不同尺寸分布的纳米银粒子,同时对不同还原剂生成的纳米银形貌和粒径方面做一定的探讨。该研究可为制备均匀纳米银粒子时还原剂的选择提供重要的参考,且对纳米银在印刷电子领域的应用具有极大的借鉴意义。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂有硝酸银,国药集团化学试剂有限公司;柠檬酸钠、葡萄糖、抗坏血酸、乙二醇均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(K30,平均分子量为40000,化学纯),天津科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),上海振兴化工一厂;浓氨水(分析纯),体积分数约30%,武汉化学试剂一厂;去离子水为实验室自制。

主要仪器有电子天平(AL204),梅特勒-托利多仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6020),上海齐欣科学仪器有限公司;超声波清洗仪(KH 3200),昆山禾创超声仪器有限公司;集热器式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),巩义市予华仪器有限公司;离心机(TG16-W),湖南湘立科学仪器有限公司。

1.2 方法

称取0.2 g葡萄糖和0.4 g PVP加入100 mL去

离子水中,恒温(60℃)磁力搅拌1 h,得到无色透明溶液。将10 mL去离子水和0.14 g硝酸银混合并搅拌均匀,用量程为2 mL的小吸管逐滴滴入氨水,溶液颜色由透明变为棕色,直到再次变得透明,即银源溶液配置成功。将该银源溶液以2滴每秒的速度分别滴加到上述无色透明液体中,体系颜色迅速加深。然后将上述混合溶液转移至60℃的油浴锅中继续反应2 h后停止反应。抗坏血酸,柠檬酸钠以及乙二醇采用同样的制备方法。将上述所得溶液装入离心管,以8000 r/min的速度离心10 min,除去多余的PVP。然后将沉淀溶入去离子水或乙醇中超声清洗10 min并离心数次,随后倒掉上层清液。所得胶体在真空干燥箱中(60℃)干燥12 h,使其烘干,所得样品即为黑色纳米银粒子。最后将其研磨成粉末,装入样品管,以待XRD、SEM和粒度仪表征。

1.3 表征

清洗烘干后的纳米银颗粒,选用马尔文激光粒度仪(Mastersizer 3000,英国)分析纳米粒子的大小和尺寸分布情况;使用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8Advanc型,德国)分析纳米银的结构组成、纯度;采用扫描电子显微镜(SEM,日立SU8220型)观察颗粒粒径、形貌和分散情况;采用紫外可见分光光度计(UV-vis,岛津2201型,日本)分析纳米银的成分并估算纳米银尺寸大小和分布情况。

2 结果和讨论

2.1 马尔文激光粒度仪测试粒径

不同还原剂制备的纳米银粒子粒径的分布情况见图1。由图1可知,葡萄糖曲线宽度最小且对应峰值的横坐标值最小,表明葡萄糖还原出的纳米银粒径分布窄,且平均粒径最小。结合表1可知葡萄糖作为还原剂时,所得粒子平均粒径为51 nm;柠檬酸钠为57 nm;抗坏血酸为67 nm;乙二醇为107 nm。当还原剂为抗坏血酸时,曲线分布宽广,由此判断其粒子粒径之间相差较大,粒径分布不均一。表1中D(90)表示90%(体积分数)的纳米银粒子的粒径小于该值,D为粒径。可知抗坏血酸作为还原剂时,小于139 nm的纳米银粒子占90%,相比于其他还原剂,抗坏血酸还原出的粒子中大尺寸粒子比较多。

表 1 不同还原剂制备的纳米银粒子尺寸
Tab.1 Size of nano-silver particles prepared by different reducing agents

序号	还原剂类别	质量/g	$r_{PVP} : r_{AgNO_3}$	平均粒径/nm	$D(90)/nm$
1	葡萄糖	0.2	4.5 : 1	51	106
2	柠檬酸钠	0.2	4.5 : 1	57	107
3	抗坏血酸	0.2	4.5 : 1	67	139
4	乙二醇	0.2	4.5 : 1	107	124

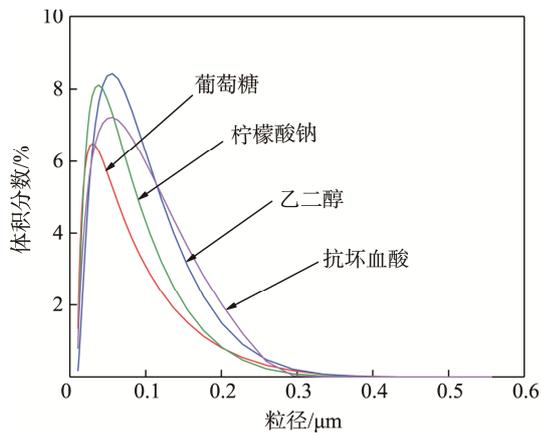


图 1 不同还原剂制备的纳米银粒子粒径分布情况
Fig.1 Distribution of size distribution of nano-silver particles prepared by different reducing agents

2.2 扫描电子显微镜分析

温度为 60 °C、反应时间为 2 h 时，添加不同还原剂制得的纳米银粒子 SEM 图见图 2。由图 2a 可知还原剂选择还原能力较温和的葡萄糖时，制备的纳米银无团聚现象，粒子粒径在 50 nm 左右，且分散均匀、形状基本均为球状，与马尔文激光粒度仪测试结果相一致。这表明在合适的反应条件下，葡萄糖作为还原剂且 Ag 的浓度达到饱和时产生纳米银晶核的速率相对比较稳定，故粒子的生长速率一致，最终表现为粒径分布均匀。当添加抗坏血酸时，得到的小尺寸微球和大尺寸球形团聚体混合物见图 2b。大尺寸球形团聚体是核和纳米晶直接碰撞以及晶粒之间二次聚集形成的大尺寸粒子。在理论上，形成单分散粒子最好

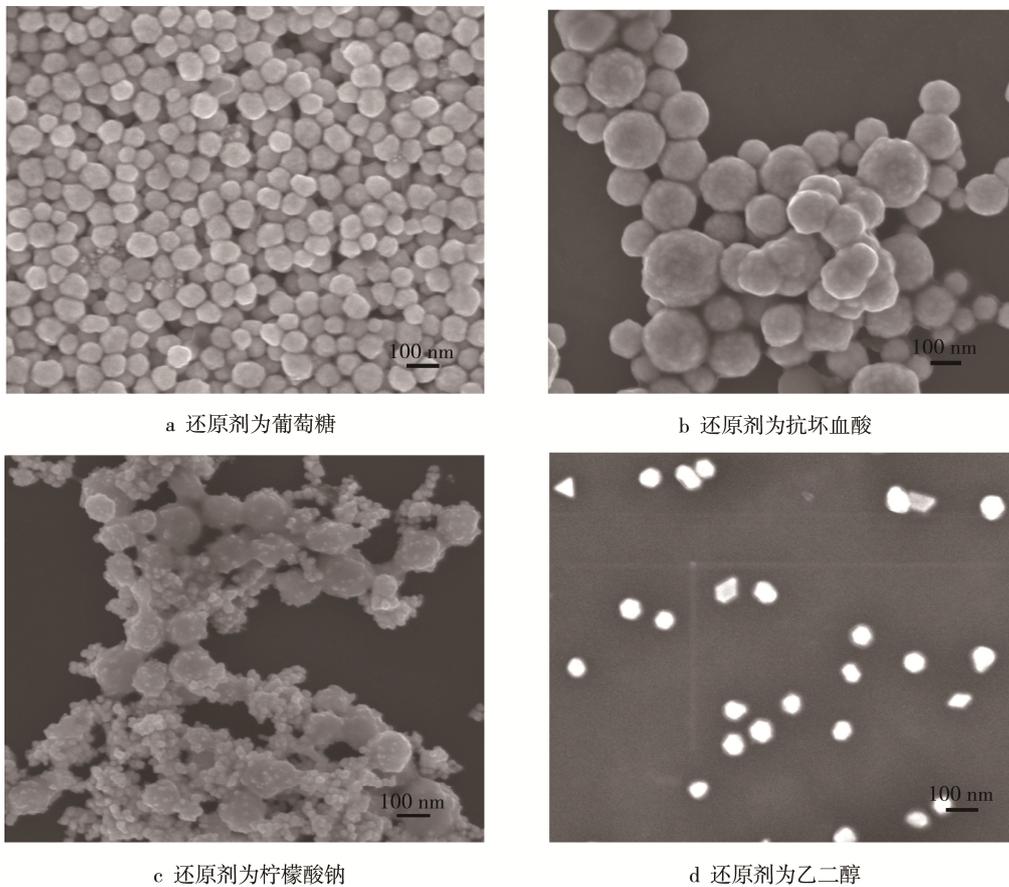


图 2 添加不同还原剂制备的纳米银粒子 SEM 图像
Fig.2 SEM images of nano-silver particles prepared by different reducing agents

的情况是一次成核。抗坏血酸作为其中还原性最强的还原剂,反应速率最快,相同时间内产出的银原子最多,原子浓度梯度急剧加大导致体系无法均匀成核,最终形成大小不一的球形团聚体。由图 2c 可知,在柠檬酸钠作为还原剂的体系中,出现了两极分化现象,生成的纳米银颗粒主要分布在 15 nm 左右以及 100 nm 左右,原因是粒径过小其极高的表面能会使部分晶粒发生聚集。由图 2d 可知,将乙二醇作还原剂还原出的纳米银虽无明显的团聚现象,但其颗粒形貌存在巨大差异,不只有球状,还出现了少数棒状、三角片和五角片等形状^[17],这些不同于球形粒子的存在造成整体粒径增大。可知,选择乙二醇作为还原剂时,纳米银粒子的形貌和尺寸难以控制。

2.3 X-射线衍射 (XRD) 分析

不同还原剂还原的纳米银粒子 XRD 图谱见图 3。图 3 中纳米银在 37.99° , 44.15° , 64.36° , 77.35° , 81.45° 处有 5 个明显的特征峰,对照卡片 (JCPDS 卡片, No.: 04—0783) 可知他们分别对应于单质银的 (111), (200), (220), (311), (222) 晶面,所制备纳米银结构为面心立方结构^[18]。图 3 中对应峰型明显,不存在多余杂质峰,由此判断所得晶相为纯相,分析可知通过上述制备方法不会引入杂质相。XRD 图谱表明在 4 种不同还原剂体系下还原的晶体均为单质银。理论上,样品中晶粒越小,衍射峰的峰高强度越低、峰越宽。由图 3 可知,抗坏血酸对应的 XRD 图谱半高峰与其他三种还原剂相比较宽,初步估算所得晶粒尺寸较小。采用谢乐公式 (Scherrer 公式) 粗略计算出抗坏血酸制备的纳米银粒径大约为 10 nm,小于图 2 中对应的颗粒尺寸。出现这种情况的原因是谢乐公式计算所得为晶粒尺寸,而图 2 所看到的颗粒形貌是由晶粒之间二次聚集形成的颗粒。其他还原剂估算粒径亦可以同样解释。

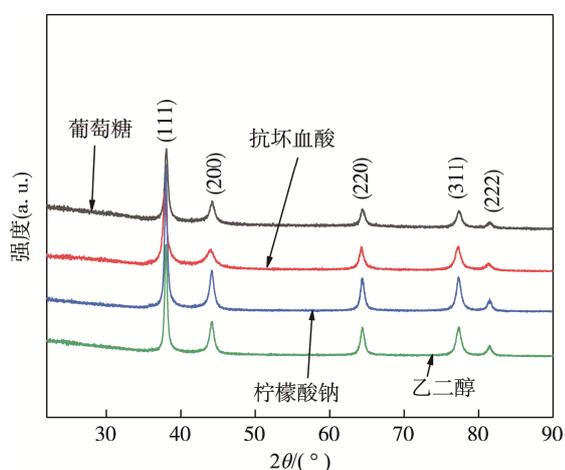


图 3 不同还原剂还原的纳米银粒子 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of nano-silver particles reduced by different reducing agents

2.4 紫外-可见光谱 (UV-vis) 表征

将所得纳米银粒子分散在乙醇溶液中进行紫外-可见光检测,结果见图 4。由图 4 分析可知粒子在可见光谱下特定波长内,会产生表面等离子体共振效应 (SPR) 并表现出其独有的特征吸收峰。由 Mie 理论可知,等离子共振吸收峰的位置会随着纳米颗粒的粒径增大而发生右移,因此粒径越小,银粒子吸收峰越靠近短波段。此外,粒径分布越窄,吸收峰也越窄^[19]。

在葡萄糖,柠檬酸钠,乙二醇,抗坏血酸等 4 种还原剂下生成的纳米银紫外吸收峰分别对应为 419, 452, 461, 472 nm。其中葡萄糖作为还原剂制备的银粒子对应的波峰与文献报道的相匹配^[20],其他 3 种还原剂还原的粒子对应的峰值出现了相应红移,表明其尺寸比葡萄糖制备出的银颗粒尺寸有所增加。说明葡萄糖作为还原剂生成的纳米银颗粒粒径最小,抗坏血酸作为还原剂时生成的纳米银粒径最大。同时,抗坏血酸还原出的银颗粒紫外图谱半高峰宽比较宽,再一次证明了 SEM 中的粒度分布比较广。此外,乙二醇作还原剂时,图谱中除球形纳米银颗粒的吸收峰外,还在波长为 360 nm 处出现了微弱的吸收峰,可推出该体系制备的纳米银粒子形貌不仅仅是球形,再结合 SEM 图像可知,还存在少数棒状、三角片和五角片等形状。综上所述,纳米银颗粒粒径大小和尺寸分布与测试结果 (SEM 和粒度仪) 比较吻合。

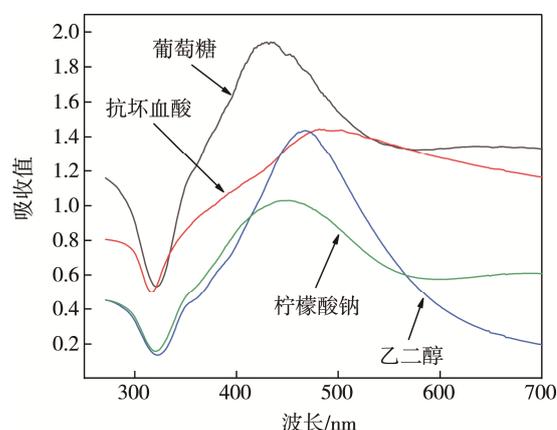


图 4 不同还原剂存在时样品溶液的紫外-可见吸收光谱
Fig.4 Ultraviolet-visible absorption spectrum of the sample solution in the presence of different reducing agents

3 结语

该实验选取葡萄糖、抗坏血酸、柠檬酸钠和乙二醇分别作还原剂来制备纳米银粒子,其中 PVP 与硝酸银的摩尔比为 4.5:1,硝酸银摩尔浓度为 0.08 mol/L,还原剂添加量均为 0.2 g。当葡萄糖作为还原剂时,制备出了平均粒径为 51 nm 且分布均匀的球形纳米银。相比于其他 3 种还原剂,葡萄糖更容易制备出球形、粒径小且分散均匀的纳米银粒子,且该还原

剂环保无公害、成本低并易于降解,符合当代绿色发展的趋势。小粒径且分散均匀的球形纳米银颗粒作为导电油墨的重要组分,对油墨的高效利用具有重大意义。该研究为纳米粒子制备时还原剂的选择提供了重要的参考,对其在导电油墨中的应用具有极大的潜在意义。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 王小英, 孙润仓, 叶伟杰, 等. 纳米银的研究进展[J]. 透析与人工器官, 2014(3): 27—33.
WANG Xiao-ying, SUN Run-cang, YE Wei-jie, et al. Research Progress of Nanosilver[J]. Chinese Journal of Dialysis and Artificial Organs, 2014(3): 27—33.
- [4] 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. Preparation of Silver Nanoparticles with Controllable Morphology and Its Application in Solar Cells[J]. Chinese Journal of Science and Technology, 2012, 7(2): 135—141.
- [5] 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.
- [6] 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): J30—J33.
- [7] 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 for Water-based Conductive Ink[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(13): 102—105.
- [8] 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(11): 14—17.
LI Jin-huan, LU Jian-hui, WANG Yu-feng, et al. Research Progress of Metallic Silver Conductive Inks[J]. Electronic Components and Materials, 2014(11): 14—17.
- [9] 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. Research on Conductive Inks for Radio Frequency Identification Technology[J]. Materials Review, 2015, 29(1): 121—126.
- [10] 刘春华, 李春丽. 纳米银粒子的制备方法进展[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(6): 670—673.
LIU Chun-hua, LI Chun-li. Progress in Preparation Methods of Silver Nanoparticles[J]. Chemical Research and Application, 2010, 22(6): 670—673.
- [11] XU J, YIN J S, MA E. Nanocrystalline Ag Formed by Low-temperature High-energy Mechanical Attrition[J]. Nanostructured Materials, 1997, 8(1): 91—100.
- [12] CHOU K S, REN C Y. Synthesis of Nanosized Silver Particles by Chemical Reduction Method[J]. Materials Chemistry & Physics, 2009, 64(3): 241—246.
- [13] RODRÍGUEZSÁNCHEZ L, AND M C B, LÓPEZ-QUINTELA M A. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(41): 9683—9688.
- [14] KHANNA P K, SINGH N, CHARAN S, et al. Synthesis of Ag/Polyaniline Nanocomposite via an in Situ Photo-redox Mechanism[J]. Materials Chemistry & Physics, 2005, 92(1): 214—219.
- [15] WANG Z, CHEN X, LIU J, et al. Glucose Reduction Route Synthesis of Uniform Silver Nanowires in Large-scale[J]. Chemistry Letters, 2004, 33(9): 1160—1161.
- [16] BISWAL J, RAMNANI S P, SHIROLIKAR S, et al. Synthesis of Guar-gum-stabilized Nanosized Silver Clusters with Γ Radiation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 114(4): 2348—2355.
- [17] SUN Y, XIA Y. Shape-controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles[J]. Science, 2010, 34(10): 2176—2179.
- [18] XU F, ZHU Y. Highly Conductive and Stretchable Silver Nanowire Conductors[J]. Advanced Materials, 2012, 24(37): 5117—5122.
- [19] HE S, YAO J, WANG Y, et al. Self-assembled Two-dimensional Ordered Array of Silver Nanoparticles[J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(4): 765—768.
- [20] 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. Microwave Synthesis of Nano-silver Catalyzed by PVP[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(9): 1629—1632.