

纳米银胶的光化学制备及其特性研究

黄 华 吴世法

(大连理工大学物理系近场光学与纳米技术研究所, 大连 116023)

摘 要 采用紫外光化学法制备了黄色银胶, 并研究了硝酸银和柠檬酸三钠的浓度对制备的银胶吸收光谱的影响, 发现随着硝酸银浓度的增加银胶的吸收峰先蓝移然后红移; 当柠檬酸三钠的浓度增加时, 硝酸银吸收峰的位置几乎不变, 而吸收峰强度增大. 最后通过透射电镜成像研究其尺寸, 发现其尺寸分布在 5~20 nm 之间.

关键词 纳米; 银胶; 紫外光; 吸收光谱

中图分类号 B031100

文献标识码

A

0 引言

一般地说, 在纳米尺度范围内的粒子, 亦即纳米粒子, 将是尺寸量子化的. 具有尺寸量子化的粒子将显示一些特殊的性质, 如: 量子效应、表面效应、小尺寸效应等. 具有尺寸量子化的粒子既可以用物理方法制备, 也可以通过化学方法合成. 就传统的方法来讲, 更普遍的是物理制备技术, 如研磨, 分子外延等, 但化学合成以其制作流程简单, 成本低廉且合成的纳米粒子尺度和形状可通过表面活性剂和各种反应物的浓度来控制的种种优点, 同样被人们广泛采用. 近年来, 由于表面喇曼散射研究的广泛开展^[1~3], 使得纳米银粒子的制备技术取得了相当大的发展. 由于对纳米粒子尺度需求的多样化, 人们更多的是采用化学方法制备纳米粒子. 目前, 制备纳米银粒子的常用方法是加热法^[4~6]和光化学法^[7]. 它们多采用硝酸银和柠檬酸三钠作为反应试剂, 具体的讲: 加热法即是在热的硝酸银溶液中加入柠檬酸三钠还原制备黄银胶, 而光化学法是将硝酸银和柠檬酸三钠混合均匀, 然后再紫外光照射溶液数小时. 光化学法(硝酸银和柠檬酸三钠的反应体系)通常只能制备灰色银胶, 蓝色银胶等, 而制备黄色银胶则未见报道. 然而, 由于黄色银胶颗粒细小(通常在 10 nm 左右)且分散性较好, 所以其广泛被应用于表面增强喇曼散射研究中. 本文描述了一种采用简单设备光化学制备黄色银胶的方法. 并且还通过紫外-可见光分光光度计和透射电镜研究了黄色银胶的特性, 获得了一些有意义的结果.

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

主要试剂有: 硝酸银(沈阳试剂二厂, 分析纯)、

柠檬酸三钠(沈阳试剂三厂, 分析纯), 二次去离子水. 主要仪器有: ZSZ 型石英紫外杀菌灯(宜兴市宜城镇)、透射电镜(JEM-1200EX)、电子天平(上海精科)、磁力搅拌器(江苏昆山)、紫外-可见光分光光度计(HELIOSAB UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER V3.06).

1.2 实验操作

1.2.1 银胶的制备

称取 10 mg 硝酸银置于 100 ml 去离子水中, 剧烈搅拌 60 min, 再称取 30 mg 柠檬酸三钠加入到硝酸银的水溶液中, 再剧烈搅拌 30 min, 然后置于紫外灯下照射数小时. 其中在混合溶液被照射的过程中需不断用磁力搅拌器搅拌. 在紫外灯照射的过程中混合溶液将会经历一系列的颜色变化: 无色→浅黄→淡黄→透明的黄色→黄褐色→红色. 在实验中, 分别考察了硝酸银和柠檬酸三钠的剂量对银胶吸收光谱的影响.

1.2.2 纳米银粒子的形貌和尺寸的透射电镜研究

在溶液变黄后停止紫外光照射, 然后将黄色银胶超声波搅拌 1 h. 取黄色银胶少许均匀涂附于铜网上, 使其成为非常薄的液态薄膜, 然后将铜网置于红外灯下加热蒸发水分, 最后透射电镜研究其形貌和尺寸大小.

2 实验结果及讨论

2.1 从紫外光-可见光吸收光谱考察胶体性质

不同大小、不同形状的金属粒子的等离子体激元共振吸收峰将展现不同的峰形. 不同尺寸分布的金属胶体其吸收峰的半高宽也是有差别的. 通常可以将球形金属胶体粒子的吸收强度表示成^[8]

$$A = CNL/2.303 \quad (1)$$

式中 N 表示单位体积的金属粒子数, C 和 L 分别为吸收截面和光程长度. 而散射截面又可以表示成为

$$C = 18\pi V\epsilon(\omega)/\lambda[(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2] \quad (2)$$

式中 V 和 λ 分别是球形粒子体积和入射光波长, 金属的复介电常数可以表示成

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

式中 ϵ_m 为媒质介电常数.

从式(2)不难看出, 当 $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$ 时, 吸收强度 A 将取得极大值, 而峰值的宽度和强度将由 $\epsilon_2(m)$ 确定. 综合式(1)、(2)可以发现影响吸收峰的宽度和强度的因素还有粒子数 N 和粒子体积 V . 当粒子增大时, 体积 V 将增大, 结果使得吸收强度增加, 但同时若粒子数增多(即粒子的浓度增大), 也将使得吸收强度峰值增大. 因此很难简单地从吸收光谱的强度上判断金属胶体的性质. 要比较准确的判断金属胶体的性质我们必须从吸收峰的位置、半高宽和峰值强度三个方面着手. 吸收峰的位置基本上可以确定粒子的大小, 在通常情况下, 粒子越小, 吸收峰的位置就越蓝移. 在金属胶体中, 通常吸收峰的半高宽越宽, 粒子尺寸分布就越广泛. 若金属胶体在不同时刻其吸收峰位置、半高宽均不改变而吸收峰的峰值增大, 说明金属粒子浓度增大, 即单位体积内粒子数增多. 由上所述不难看出, 只能从金属胶体的吸收光谱定性分析金属胶体的性质. 若要准确的分析粒子的尺寸和形貌还得借助其它的分析手段, 如: 透射电镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)等.

2.2 硝酸银浓度对紫外-可见光吸收光谱的影响

图 1 是一系列不同浓度的硝酸银溶液经紫外光照射 7.5 h 后, 所对应银胶的吸收峰位置变化曲线, 横坐标代表向 500 mL 去离子水中加入的硝酸银的质量, 纵坐标代表银胶吸收峰的位置. 从图中可以看出, 随着硝酸银剂量的增加, 吸收峰的位置先蓝移然后红移. 并且在光谱图中其半高宽也几乎不变. 吸收峰蓝移说明粒子尺寸在减小, 红移说明粒子尺寸在增大. 硝酸银溶液浓度的增大导致银粒子最终尺寸的减小, 文献[9]分析过其原因, 但硝酸银溶液浓度的增大导致银粒子最终尺寸的增加的现象尚

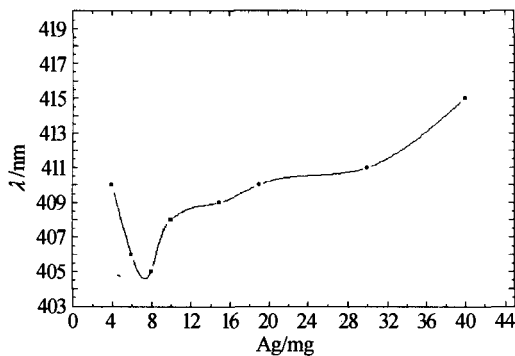
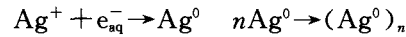


图 1 Ag 胶的吸收峰位置随银剂量的变化

Fig. 1 The position of the absorption maximum of silver colloids changes with the concentration of silver nitrate

无人提及更没有人分析其原因. 在硝酸银和柠檬酸三钠的光化学反应体系中, 一般认为紫外光照射首先使溶液产生水化电子 e_{aq}^- 和还原性自由基团, 然后是水化电子 e_{aq}^- 和还原性基团还原溶液中的 Ag^+ 为 Ag^0 , 从而形成少量的晶核(即种子), 然后是银晶体的生长过程^[10,11]. 其过程可用化学方程式表示如下



最后 $(Ag^0)_n$ 由于吸附柠檬酸根而形成稳定的胶团. 按照这种解释晶核的生成必然和水化电子 e_{aq}^- 有相当大的关系. 很明显 e_{aq}^- 的产生和紫外光的强度是相关的, 当紫外光源确定后, 一定时间内产生的水化电子 e_{aq}^- 也是一定的, 那么它能还原的 Ag^+ 也是一定的. 当 Ag^+ 的浓度较低时, 可能出现水化电子 e_{aq}^- 周围没有 Ag^+ 而有 Ag^+ 的地方没有水化电子 e_{aq}^- , 其结果是使开始出现的水化电子 e_{aq}^- 和 Ag^+ 复合几率的降低. 由于相当数量的水化电子 e_{aq}^- 没有和 Ag^+ 反应, 其结果是产生少量的晶核, 当紫外光继续照射混合溶液, 又会有新的水化电子 e_{aq}^- 产生在没有还原的 Ag^+ 周围, 从而继续还原 Ag^+ 为 Ag^0 并且使得银粒子不断长大. 在这种情况下, 随着 Ag^+ 浓度的增加, 将会使得水化电子 e_{aq}^- 和 Ag^+ 接触的机会增加, 使得它们复合的几率增大, 其结果是生成的晶核的数量增加. 由于晶核数量的增多, 根据晶体的生长理论, 最后将得到较小的纳米银粒子. 由于紫外光照射产生的水化电子 e_{aq}^- 在一定时间内是一定的, 当 Ag^+ 浓度增大到它已能完全复合掉开始产生的水化电子 e_{aq}^- , 此时, 若继续增加 Ag^+ 的浓度, 晶核(种子)的数量也不会增加, 结果造成随着 Ag^+ 浓度增大纳米银粒子的尺度增大这一表面上违背晶体生长理论的现象. 从以上分析中可以推断, 在硝酸银和柠檬酸三钠的光化学反应体系中硝酸银的浓度可能存在一个临界点, 低于此点时, 硝酸银浓度增大时粒子尺寸减小; 当硝酸银浓度高于此点时, 粒子的尺度将随硝酸银浓度的增大而增大. 而在实验中可以看出此临界点位于 8 mg 附近.

2.3 柠檬酸三钠的浓度对银胶的紫外-可见光吸收光谱的影响

在 300 mL 二次去离子水中加入 54 mg 硝酸银, 然后再剧烈搅拌 60 min, 将硝酸银溶液分成 3 份(每份 100 mL), 再向这三份溶液中分别加入 20 mg、35 mg、50 mg 柠檬酸三钠, 并且分别标记为 A, B, C, 再剧烈搅拌 30 min, 最后置于紫外灯下照射 3 h, 然后再做紫外-可见光吸收光谱实验. 照射 3 h 后, 三种溶液均显黄色, 但可以观察到随着柠檬酸三钠浓度的增大, 生成的银胶的颜色逐渐变深, 且 C 溶液略带褐色. 图 2 是 A, B, C 三种溶液的吸收光谱

图. 从图中可以看出, A, B, C 三种溶液吸收峰的位置基本上是不变的, 吸收峰的半高宽也是不变的, 但吸收峰的强度却不断增大. 在硝酸银和柠檬酸三钠的光化学反应体系中, 一般都认为柠檬酸三钠起稳定胶团的作用^[12], 即银纳米粒子吸附柠檬酸根离子形成扩散双电层结构^[13], 从而阻止银纳米粒子的聚集. 按照此种解释, 柠檬酸三钠的浓度的增加将不会影响吸收峰的强度, 但这恰恰与实验结果相反. 因此, 推测在本实验中柠檬酸三钠不仅仅起稳定胶团这么简单的作用. 它有可能起两种作用: 一: 稳定剂作用, 二: 还原剂或催化剂作用. 起催化剂的作用可以解释为: 柠檬酸三钠可能先和硝酸银反应生成某种有利于光化学发生的化合物, 然后此化合物在紫外光照射下分解成为 Ag. 现在尚不能确定柠檬酸三钠到底是起催化作用还是起还原作用. 对此问题将另文研究.

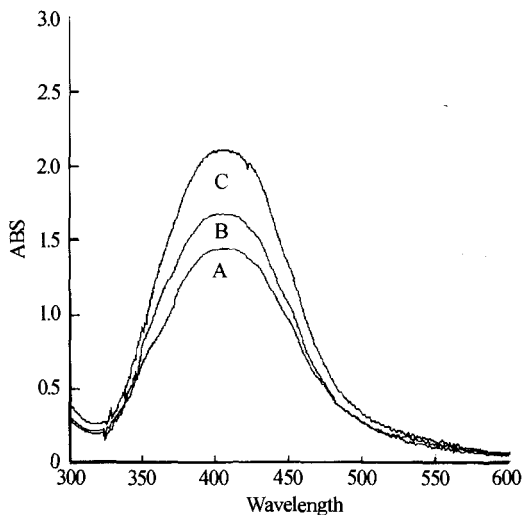


图 2 Ag 胶的吸收光谱图

Fig. 2 Absorption spectroscopy of silver colloids

2.4 银粒子的直径及稳定性

图 3 是制备的银胶的透射电镜 (TEM) 照片. 从图中很容易看出银粒子的尺寸分布基本上处于 5~20 nm 之间, 它和黄色银胶的尺度基本上相符. 制备的黄色银胶在避光保存一周后其颜色基本不

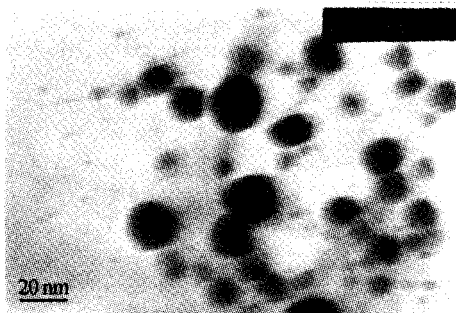


图 3 银胶的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of silver colloids

变, 两周后, 溶液变成铁锈色, 此时通过透射电镜成像可以发现银胶的均匀性已经很差, 银粒子已经严重聚集了. 图 4 是制备的黄色银胶保存两周后的透射电镜图像.

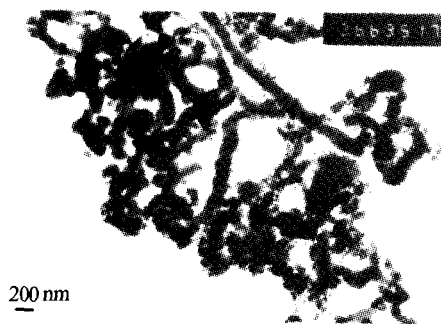


图 4 放置两周后的银胶的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of silver was measured 2 weeks after the prepared

3 结论

采用弱紫外光源 (紫外杀菌灯) 照射硝酸银和柠檬酸三钠的混合溶液成功制备出了黄银胶, 并发现在硝酸银和柠檬酸三钠混合溶液的光化学反应体系中硝酸银溶液的浓度存在一个临界点, 超过此点银粒子将随硝酸银的浓度增大而增大, 小于此点银粒子将随硝酸银的浓度增大而减小. 通过分析银胶的吸收光谱, 发现柠檬酸三钠在实验中可能起两种作用: 一是稳定银胶团的作用, 二是还原硝酸银或者起催化剂的作用. 最后通过透射电镜研究了黄色银胶的尺寸分布, 发现其尺寸分布在 5~20 nm 之间.

参考文献

- 1 Nie S M, Steven R Emory. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 1997, **275**(2): 1102~1106
- 2 Katrin K, Abigail S, Hake. Surface-enhanced Raman spectroscopy in single living cells using gold nanoparticles. *Applied Spectroscopy*, 2002, **56**(2): 150~154
- 3 司民真, 武荣国, 张鹏翔. 一种具有较强表面增强喇曼散射效应的纳米银粒子. *光子学报*, 1999, **28**(9): 839~840
Si M Z, Wu R G, Zhang P X. *Acta Photonica Sinica*, 1999, **28**(9): 839~840
- 4 Zeena S P, Prashant V K. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? *J Phys Chem B*, 2004, **108**(3): 945~951
- 5 Hu J Q, Chen Q, Xie Z X, et al. A simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nanorods and nanowires. *Adv Funct Mater*, 2004, **14**(2): 183~189
- 6 薛军. 表面增强能量转移效应的研究. *光子学报*, 2004, **33**(2): 195~199

- Xue J. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(2):195~199
- 7 Jin R C, Cao Y W, Chad A Mirkin. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, 2001, **294**(30):1901~1903
- 8 Christophe P, Patricia L, Marie P P. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles. *J Phys Chem*, 1993, **97**(49):12974~12983
- 9 梁桂勇, 翟学良. 微乳液法制备纳米银粒子. 功能材料, 1999, **30**(5):484~485
Liang G Y, Zhai X L. *Functional Materials*, 1999, **30**(5):484~485
- 10 钟福新, 蒋治良, 李芳, 等. 纳米银胶的光化学制备及其共振散射光谱研究. 光谱与光谱分析, 2000, **20**(5):114~120
- Zhong F X, Jiang Z L, Li F. *et al. Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, **20**(5):114~120
- 11 赵翔, 崔卫东, 彭必先. 明胶水溶液中银离子的光还原. 中国科学院研究生院学报, 1999, **16**(2):114~120
Zhao X, Cui W D, Peng B X. *Journal of Graduate School, Academic Sinica*, 1999, **16**(2):114~120
- 12 Henglein A. Radiolytic Preparation of Ultrafine Colloidal Gold Particles in Aqueous Solution: Optical Spectrum, Controlled Growth, and Some Chemical Reactions. *Langmuir*, 1999, **15**(20):6738~6744
- 13 Fendler J H. *Nanoparticles and Nanostructured Films*, New York: Wiley-vch, 1998. 259

The Preparation of Nanometer Silver Colloid by Photochemical Method and Its Character Study

Huang Hua, Wu Shifa

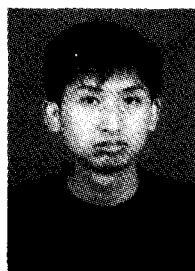
Institute of Near-field Optical and Nanometer Technology, Department of Physics

Dalian University of Technology, Dalian 116023

Received date: 2004-09-02

Abstract The silver colloids were prepared by ultraviolet photochemical method. It was found that the position of the absorption maximum of the silver colloids gradually blue shift with the concentration of the silver nitrate increasing and then the position of the absorption maximum of the silver colloids gradually red shift with the concentration of the silver nitrate increasing. Also, it was found the position of the silver colloids absorption maximum does not change, but the value of absorption maximum increases with the concentration of trisodium citrate. The TEM image of the silver colloids shows that the scale of the silver particle change from 5 nm to 20 nm.

Keywords Nano-meter; Silver colloid; Ultraviolet; Absorption spectroscopy



Huang Hua was born in 1976. He is pursuing his master's degree in Dalian University of Technology. His research interests include near field optics and surface-enhanced raman scattering.