

文章编号: 1001-8719(2006)增刊-0321-03

苯甲醇中高分散 Ag 纳米颗粒制备

SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED Ag NANOPARTICLES IN BENZYL ALCOHOL

梁启耀, 李庆锋, 章福祥, 关乃佳

LIANG Qi-yao, LI Qing-feng, ZHANG Fu-xiang, GUAN Nai-jia

(南开大学 化学学院 新催化材料科学研究所, 天津 300071)

(Institute of New Catalytic Materials, Department of Materials, Nankai University, Tianjin 300071, China)

摘要: 以苯甲醇为介质, 树枝状高分子 PAMAM Dendrimers 为稳定剂, 硼氢化钾直接还原 Ag^+ , 形成高分散的纳米 Ag 颗粒; 对比了加入和未加稳定剂对纳米 Ag 颗粒分散的影响; 考察了水和苯甲醇中合成的纳米 Ag 颗粒的差异。通过透射电镜发现, 苯甲醇介质合成的颗粒在铜网上形成了单层的高分散的纳米 Ag 颗粒, 其直径为 5~10 nm。

关键词: 树枝状高分子; 苯甲醇; 银; 高分散

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A

Abstract: A simple route for the synthesis of Ag nanoparticles in benzyl alcohol was reported. Such nanoparticles could be fabricated by the reduction of KBH_4 with the starburst dendrimers as capping agent in benzyl alcohol. The influence of the capping agent PAMAM dendrimers was investigated. On a carbon-coated copper grid, the nanoparticles synthesized in benzyl alcohol formed a monolayer film, which can be observed by TEM, and the diameter of Ag nanoparticles was in the range from 5 to 10 nm.

Key words: starburst dendrimer; benzyl alcohol; silver; high dispersion

高分散有序的纳米金属拥有优良的光学和电子性能, 在表面催化和磁性材料方面^[1]有很好的应用前景。目前, 合成有序单分散的纳米金属颗粒的文献很少, 因为要将金属颗粒的大小控制在 1~10 nm 且分布均匀是比较困难的。用一种新型的树枝状高分子(starburst dendrimers)作为稳定剂是合成有序高分散纳米金属颗粒的好方法, 因为树枝状高分子拥有规整的内部结构和配位性高的表面官能团, 可以作为理想的金属离子载体来合成单分散的纳米金属颗粒。

Crooks 等^[2-3]研究了以树枝状高分子为模板剂合成 Pt、Pd、Cu 纳米金属颗粒的方法。Tomalia 等^[4-5]证实零价的过渡金属通过不同的建构方法可以包裹在树枝状高分子里面。Kunio Esumi 等^[6]利用紫外光照射, 以树枝状高分子为稳定剂合成了金属 Au 纳米颗粒。利用树枝状高分子为稳定剂在非水体系中合成金属 Ag 颗粒的报道较少, 这可能是因为金属 Ag 颗粒晶体相对不够规整, 很难控制纳米 Ag 颗粒的大小和分布。

笔者以苯甲醇为介质, 树枝状高分子 Dendrimers 为稳定剂, 在低温环境下硼氢化钾直接还原 Ag^+ 离子, 合成单层高分散的纳米 Ag 颗粒。

1 实验部分

1.1 合成

稳定剂 Dendrimers 的合成: 根据文献^[7]的方法合成 NH_3 核的四层树枝状高分子稳定剂(简称 G4- NH_2)。

收稿日期: 2006-09-18

通讯联系人: 关乃佳, E-mail: guannj@nankai.edu.cn

Ag 纳米颗粒的合成: 按 $n(\text{Ag}^+) : n(\text{KBH}_4) = 1 : 20$ 的比例配制 KBH_4 的苯甲醇还原溶液, 冰水中冷却放置。在冰水浴中向苯甲醇溶液中加入 $n(\text{Ag}^+) : n(\text{G4-NH}_2) = 1 : 1$ 的 G4-NH_2 稳定剂和 AgNO_3 , 在避光条件下混合均匀, 再倒入配制好的冰冻的 KBH_4 还原溶液, 强烈搅拌至溶液变为灰黑色为止。

1.2 催化剂的表征

采用 Tecnai G²20 S-TWIN 透射电镜观测 Ag 纳米颗粒的形貌。先将获得的金属 Ag 溶胶以 1 : 5 的体积比与乙醇混合均匀并超声处理 5 min, 然后把稀释的金属 Ag 溶胶滴加在 Cu 网上, 室温下放置至乙醇全部挥发。

2 结果与讨论

2.1 苯甲醇中稳定剂 G4-NH₂ 对 Ag 核生成的影响

在苯甲醇中, 笔者尝试用加入树枝状高分子 G4-NH_2 稳定剂和不加任何稳定剂 2 种方法合成 Ag 金属核, 并比较得到的 Ag 颗粒的尺寸及分布, 如图 1 所示。

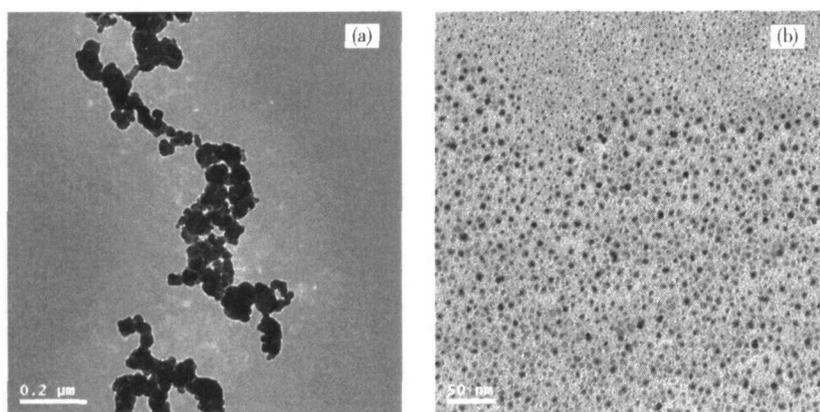


图 1 苯甲醇中未加入和加入 G4-NH_2 稳定剂合成 Ag 颗粒的透射电镜照片
Fig. 1 TEM photos of Ag-core synthesized in benzyl alcohol without or with G4-NH_2
(a) Without G4-NH_2 ; (b) With G4-NH_2

从图 1 可以看到, 不加任何稳定剂还原得到的 Ag 颗粒尺寸较大, 团聚严重; 而加入 G4-NH_2 稳定剂后形成了高分散的纳米 Ag 颗粒, 其直径大约为 5~10 nm。值得一提的是, 金属 Ag 颗粒主要以 2 种规格尺寸形式存在。这说明, 均匀高分散的 Ag 颗粒制备需要进一步优化条件。

球形的 G4-NH_2 高分子拥有 64 个表面伯胺基和 58 个球内叔胺基, 伯胺基和叔胺基都拥有空的杂化轨道来接受 Ag^+ 的电子, 这 2 种弱价键能都能很好的稳定和分散 Ag 金属颗粒。由于拥有 2 种不同的胺基, 使得 G4-NH_2 高分子有 2 种不同的稳定金属 Ag 胶体的方式: 多个球形的 G4-NH_2 高分子利用表面伯胺基包裹数量较多的金属 Ag 胶体, 使得形成的金属 Ag 颗粒尺寸较大^[8]; 而单个的 G4-NH_2 高分子球内的叔胺基也能吸附并稳定少量的金属 Ag 胶体, 从而形成较小的金属 Ag 颗粒^[9]。 G4-NH_2 高分子作为稳定剂, 通过表面伯胺基包裹生成的金属 Ag 核, 一方面通过空间位置作用抑制了 Ag 颗粒的团聚, 另一方面能较好抑制周围 Ag^+ 的浓度, 从而降低了 Ag 核的生长速率, 使金属 Ag 的颗粒直径在 5~10 nm 的范围内。因此, 笔者认为, 本体系中高分散的纳米 Ag 颗粒的制备主要归功于稳定剂 G4-NH_2 的包裹作用或空间位置作用, 有效控制了 Ag 颗粒的生长。

作为比较, 笔者进一步考察了以水为合成介质、 G4-NH_2 为稳定剂条件下 Ag 纳米颗粒的制备, 结果见图 2。

由图 2 可以看出, 在水体系中, 由于 G4-NH_2 的作用也可以获得高分散的金属 Ag 颗粒, 不同的是金属 Ag 颗粒的直径在 20~30 nm 范围, 大于苯甲醇体系中 Ag 颗粒的尺寸。由此可见, 合成介质对 Ag 颗

粒的生长也具有一定的影响。这可能是由于苯甲醇的流动性比水差,苯甲醇可能会与 G4-NH₂ 稳定剂形成弱氢键,加强稳定剂的空间位置作用,进一步拟制 Ag 核的生长速率,导致更小的 Ag 颗粒生成。

3 结 论

以 G4-NH₂ 为稳定剂,在苯甲醇和水介质中成功地合成出高分散均匀分布的金属 Ag 颗粒,G4-NH₂ 的包裹作用和空间位置作用是高分散 Ag 颗粒形成的关键因素,合成介质与稳定剂之间的作用对 Ag 颗粒的大小具有一定影响。苯甲醇体系中,合成的最好样品 Ag 颗粒直径可达 10 nm 以下。这种高分散 Ag 颗粒的形成机理和应用正在进一步研究中。

参考文献:

- [1] Andres R P, Beir T, Kubiak C P, et al. *Science*, 1996, 272: 1323-1327.
- [2] Niu Y, Crooks R M. *Chem Mater*, 2003, 15(18): 3463-3467.
- [3] Scott R W J, Datye A K, Crooks R M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(13): 3708-3709.
- [4] Donald A, Tomalia V, Berry M, et al. *Macromolecules*, 1987, 20: 1164-1167.
- [5] He J A, Valluzzi R, Tripathy S K. *Chem Mater*, 1999, 11(11): 3268-3274.
- [6] Esumi K, Suzuki A, Aihara N, et al. *Langmuir*, 14(12): 3157-3159.
- [7] Donald A, Tomalia H, Baker J, et al. *Macromolecules*, 1986, 19(9): 2466-2468.
- [8] Garcia M E, Baker L A, Crooks R M. *Anal Chem*, 1999, 71: 256-258.
- [9] Zhao M, Sun L, Crooks R M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(19): 4877-4878.

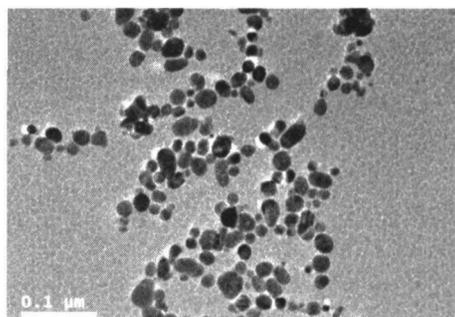


图 2 水体系中合成的 Ag 金属核透射电镜照片
Fig. 2 TEM photo of Ag-core synthesized in water