

纳米银的制备及纳米银/GO 复合物 在电化学方面的应用研究

张玉环 刘家伟 余毛省 于洪璐 卑凤利* 武晓东*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘 要 采用不同的制备方法以及控制反应条件制备出不同形貌、尺寸的纳米银, 并采用透射电子显微镜对纳米银进行表征。研究表明: 采用传统溶胶-凝胶法较成熟稳定, 制得的纳米银为球形粒子, 尺寸均匀, 粒径 60nm 左右。将纳米银与氧化石墨烯(GO)复合后掺杂到磷酸铁锂(LiFePO_4)中, 制得的 LiFePO_4 -纳米银/GO 复合物的首次放电比容量达到 158.6mAh/g, 具有良好的电化学性能。

关键词 纳米银, 氧化石墨烯, 制备方法, 应用

Preparation of silver nanoparticle and the application of nano Ag/GO in electrochemistry

Zhang Yuhuan Liu Jiawei Yu Maosheng Yu Hongjun Bei Fengli Wu Xiaodong

(Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract The silver nanoparticles with different morphologies and size were prepared by using different preparation methods and controlling the reaction conditions, the morphology of silver nanoparticles was characterized by transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the traditional sol-gel method was more mature and stable, and the particles prepared were spherical with uniform size and the diameter was about 60nm. The composite of Ag/GO was doped into LiFePO_4 . The LiFePO_4 -Ag/GO composite had good electrochemical performance and the first discharge specific capacity was 158.6mAh/g.

Key words silver nanoparticle, graphene oxide(GO), preparation method, application

纳米是一种长度单位, 在纳米尺度范围内, 物质出现了许多奇异的、崭新的物理化学性质。如, 尺寸为纳米级的材料具有量子尺寸效应、表面效应及宏观量子隧道效应等特点, 这种奇异性能是由物质本身的三维尺度、特殊的界面和表面结构所决定的^[1]。随着测量与表征技术的显著提高, 纳米科学技术得到了飞速的发展, 已经成为一门集前沿性、交叉性和多学科特征的新兴研究领域, 其理论基础、研究对象涉及物理学、材料学、化学、微电子学、机械学、生物学和医学等^[2]。

贵金属纳米材料表现出的各种优异的性能使其已成为近年来研究者们关注研究的热点, 其中金、银和铜为代表, 在生活和生产的各个领域都得到了

广泛应用, 银不仅在贵金属中的导电性极好, 纳米级银粒子比单质银拥有更独特的性质。由于其在光化学、电化学、生物医学和工业催化等领域的广泛研究, 纳米银作为一种贵金属纳米材料愈来愈备受关注, 银纳米粒子的合成也非常普遍^[1]。银纳米具有独特的性能, 取决于所制备的纳米颗粒的大小和形状。制备不同形状的银纳米粒子在不同领域有不同的用途。

氧化石墨烯(GO)是一种性能优异的新型炭材料, 具有较高的比表面积, 表面含有大量的含氧官能团。由于 GO 的表面含有丰富的含氧基团, 在室温条件下可以很好地分散在水中。GO 不仅悬浮性好, 而且导电性也较好。建立在 GO 众多优异的性

基金项目:国家自然科学基金(51472119, 21474053)

作者简介:张玉环(1993-), 女, 硕士, 主要研究纳米银/氧化石墨烯复合材料在蛋白检测及电化学方面的应用。

联系人:卑凤利, 副教授, 硕士生导师, 主要研究纳米材料。

武晓东, 副教授, 硕士生导师, 主要研究核磁共振在材料化学中的应用。

能上,GO 复合材料近年来被广泛研究和应用,特别是在电化学领域的应用,通过与多功能的纳米粒子结合产生的协同效应,可以使复合材料具有不同的性质^[3]。本研究采用不同的制备方法、控制反应条件制备出了不同形貌的纳米银,以及探讨了纳米银/GO 复合物在电化学领域的应用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

硝酸银(AgNO_3)、氢氧化钠(NaOH)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、三氯化铁(FeCl_3)、乙二醇(EG)、柠檬酸三钠、硼氢化钠(NaBH_4)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、盐酸羟胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

油浴锅(HH-WO 型),金坛市科杰仪器厂;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型),日本电子株式会社,加速电压 200kV。

1.2 纳米银的制备

1.2.1 多元醇还原法

称取 $0.5\text{mL } 6 \times 10^{-4}\text{mol}$ 的 FeCl_3 加入到 6mL 乙二醇中,采用油浴锅(HH-WO 型,金坛市科杰仪器厂)油浴加热到 150°C 并在 150°C 加热 10min ,再加入 6mL 乙二醇混合溶液(含 0.0961g AgNO_3 和 0.0453g PVP) 在 150°C 反应 1.5h ,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)在乙醇和丙酮中洗涤离心^[4],即制得多元醇还原法的纳米银。控制 AgNO_3 和 PVP 的摩尔配合比,可以改变纳米银的形貌。

1.2.2 湿化学合成法

(1)称取 18mL 水加 $1\text{mL } 5\text{mmol}$ 的 AgNO_3 溶液, $1\text{mL } 5\text{mmol}$ 的柠檬酸三钠溶液,再加 $0.6\text{mL } 10\text{mmol}$ 的 NaBH_4 ,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌 30s ,得到亮黄色的银种子,将银种子放置 2h 。

(2)称取 $10\text{mL } 80\text{mmol}$ 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液加 $0.5\text{mL } 0.1\text{mol}$ 的抗坏血酸溶液,加 1mL 银种子,加 $0.25\text{mL } 10\text{mmol}$ 的 AgNO_3 ,再加 $0.1\text{mL } 1\text{mol}$ 的 NaOH ,至颜色不再变化,停止反应,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)离心,即制得湿化学合成法的纳米银^[5]。

1.2.3 盐酸羟胺还原法

称取 $90\text{mL } 1.11 \times 10^{-3}\text{mol}$ 的 AgNO_3 溶液加入至 10mL 含 $1.5 \times 10^{-2}\text{mol}$ 盐酸羟胺和 3×10^{-2}

mol NaOH 的混合液中,即可快速制得盐酸羟胺还原法的纳米银^[6]。

1.2.4 传统溶胶-凝胶法

传统银溶胶参考 Lee 和 Meisel 的合成方法,称取 0.045mg AgNO_3 溶于 $250\text{mL H}_2\text{O}$ 中,采用油浴锅(HH-WO 型,金坛市科杰仪器厂)加热至 100°C 后加入 4.5mL 柠檬酸三钠溶液(1% , 4.5mL),继续加热 1h ^[7],即制得传统溶胶-凝胶法的纳米银。

2 结果与讨论

2.1 多元醇还原法制备的纳米银的 TEM 分析

多元醇还原法制备的纳米银的 TEM 图见图 1。从图可以看出,采用多元醇还原法制备的纳米银主要有 2 种形貌,一种是纳米棒/线,长度达到几微米;另一种是不规则的类花菜形粒子,尺寸在 200nm 左右。通过调节离心时的转速,可以分离出不同尺寸的粒子,从而得到不同形貌的纳米银粒子。纳米银的形貌主要是由 $\text{PVP}:\text{AgNO}_3$ 的摩尔配合比来决定的,通过调节 $\text{PVP}:\text{AgNO}_3$ 的摩尔配合比,可以制备出不同形貌和尺寸的银纳米粒子。

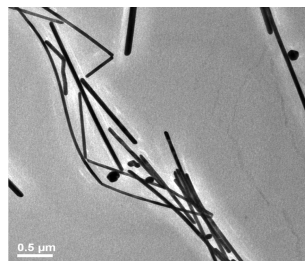


图 1 多元醇还原法制备的纳米银的 TEM 图

2.2 湿化学合成法制备的纳米银的 TEM 分析

湿化学合成法制备的纳米银的 TEM 图见图 2。从图可以看出,采用湿化学合成法制备的纳米银的形貌有球形、三角形、六边形、正方形、棒状及不规则多面体等多种形貌,纳米棒在 200nm 左右,其余的不规则粒子尺寸在 50nm 左右。通过加入银种子的量控制纳米粒子的形貌,控制银种子量在 $0.125 \sim$

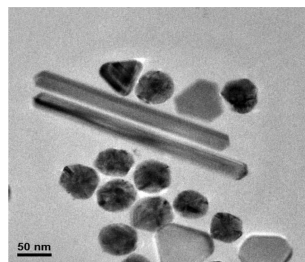


图 2 湿化学合成法制备的纳米银的 TEM 图

2.00mL 之间为佳,理论上银种子加入的量越少,越容易形成棒状,通过调节离心时的转速分离出不同尺寸的纳米粒子。

2.3 盐酸羟胺还原法制备的纳米银的 TEM 分析

盐酸羟胺还原法制备的纳米银的 TEM 图见图 3。从图可以看出,采用盐酸羟胺还原法制备的纳米银,方法简单快速,加入盐酸羟胺和 NaOH 的混合液后即可反应完成,但合成的粒子尺寸不均匀,形状也不规则,难以控制。

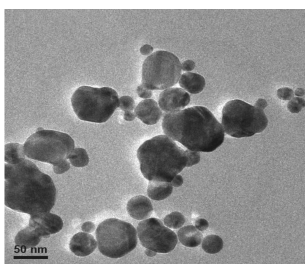


图 3 盐酸羟胺还原法制备的纳米银的 TEM 图

2.4 传统溶胶-凝胶法制备的纳米银的 TEM 分析

传统溶胶-凝胶法制备的纳米银的 TEM 图见图 4。从图可以看出,采用传统溶胶-凝胶法制备的纳米银,尺寸均匀,粒径 60nm 左右,基本为球形粒子,这种制备方法成熟稳定,为人们所常用。

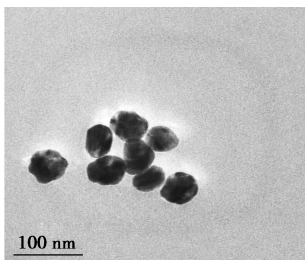


图 4 传统溶胶-凝胶法制备的纳米银的 TEM 图

2.5 在电极材料领域的应用

GO 不仅悬浮性好,而且导电性也很好,将 GO 和纳米银粒子复合后添加到电极材料中,电极材料的电化学性能可得到提升。将溶胶-凝胶法制备的纳米银与 GO 复合后掺杂磷酸铁锂(LiFePO_4)制得 LiFePO_4 -纳米银/GO 复合物,比较掺杂前后 LiFePO_4 的首次放电比容量的变化。 LiFePO_4 -和 LiFePO_4 -纳米银/GO 复合物的首次充放电曲线见图 5。从图可以看出,在电压为 2.0V 条件下, LiFePO_4 -纳米银/GO 复合物的首次放电比容量达到 158.6mAh/g,比未添加纳米银/GO 复合物的 LiFePO_4 的首次放电比容量 138.8mAh/g 高 14.3%,这证明了纳米银/GO 复合材料的加入,可以提高 LiFePO_4 的电化学性能。

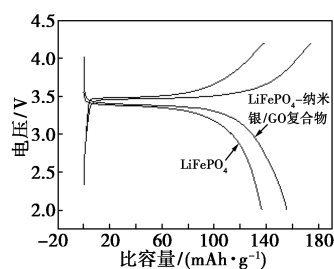


图 5 LiFePO_4 和 LiFePO_4 -纳米银/GO 复合物的首次充放电曲线图

3 结论

研究了几种纳米银的制备方法,通过控制制备工艺可以制得不同形貌的纳米银。用传统溶胶-凝胶法制得的纳米银尺寸均匀,粒径 60nm 左右,基本为球形粒子,而且制备方法成熟稳定。将传统溶胶-凝胶法制得的纳米银与 GO 复合,掺杂到 LiFePO_4 中, LiFePO_4 掺杂纳米银/GO 复合物后制得的 LiFePO_4 -纳米银/GO 复合物的首次放电比容量达到 158.6mAh/g,比单一的 LiFePO_4 材料首次放电比容量提高 14.3%,电化学性能得到提高,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 付冉艳.纳米银的可控合成及其催化性能研究[D].广州:华中师范大学,2015.
- [2] 王迎春.纳米银的制备及其应用的研究[D].北京:中央民族大学,2013.
- [3] 彭展.氧化石墨烯纳米复合材料的制备及其性能的研究[D].郑州:河南大学,2013.
- [4] Jiu J, Murai K, Kim D, et al. Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(1): 333-338.
- [5] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio - electronic supplementary information (ESI) available; UV-Vis spectra of silver nanorods [J]. Chemical Communications, 2001 (7): 617-618.
- [6] Leopold N, Lendl B. A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(24): 5723-5727.
- [7] Lee P C, Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols [J]. J Phys Chem, 1982, 86(17): 3391-3395.

收稿日期:2017-07-13

修稿日期:2018-09-16