

原位还原法制备银纳米粒子的研究进展

郭明月¹ 汪路夷¹ 蔡永丰^{1,2} 沈 毅^{1*} 王 进¹ 赵都少¹

(1.华北理工大学材料科学与工程学院,河北省无机非金属材料重点实验室,唐山市环境功能材料重点实验室,唐山 063200;2.北京工业大学材料科学与工程学院,北京 100000)

摘 要 金属银纳米粒子具有表面等离子共振效应,其他半导体材料通过原位还原法在其表面获得银纳米颗粒,能显著增强可见光吸收。而可见光响应的增强可以极大地提高光能的利用率,因此银纳米粒子在光催化及光能利用方面有着重要的研究意义。为此,对银纳米粒子的发展、制备方法及应用进行了综述,并展望了该材料的发展前景。

关键词 银纳米粒子,等离子共振效应,原位还原法,应用,研究进展

Research progress on preparation of Ag NPs in-situ reduction

Guo Mingyue¹ Wang Luyi¹ Cai Yongfeng^{1,2} Shen Yi¹ Wang Jin¹ Zhao Douxiao¹

(1.School of Materials Science and Engineering,North China University of Technology,Hebei Key Laboratory of Inorganic Non-metallic Materials,Tangshan Key Laboratory of Environmental Functional Materials,Tangshan 063200;2.School of Materials Science and Engineering,Beijing University of Technology,Beijing 100000)

Abstract Metallic silver nanoparticles have surface plasmon resonance effect,and other semiconductor materials obtain silver nanoparticles(Ag NPs) on the surface by in-situ reduction method,which can significantly enhance visible light absorption.The development,preparation methods and applications of Ag NPs were reviewed.In addition,the prospects for the development of this material were forecasted.

Key words silver nanoparticle,plasmon resonance effect,in-situ reduction,application,research progress

贵金属纳米颗粒由于其表面电子等离子体共振 (SPR),表现出强烈的紫外-可见光吸收^[1-2] 能力。其中银纳米粒子(Ag NPs)可以捕获光生电子-空穴对的分离从而提高光催化效率,是一种性能优良的光催化材料,而且相对于 Au 和 Pt 等贵金属而言比较廉价。因此,国内外学者开始对 Ag NPs 进行研究并取得了一定的成果。本文主要从 Ag NPs 的发展状况、制备方法和应用 3 个方面进行综述。

1 发展状况

纳米材料^[3]是纳米结构按一定的方式堆积或在一定基体中分散形成的宏观材料,也是一种有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应而呈现出不同于普通材料的光、电、磁、热力学和化学反应等方面的功能材料。Ag NPs 是一种粒径为 1~100nm 的银白色颗粒,由于具有强烈的抑制

和杀菌作用,其在生物学和医学研究中发挥了重要作用^[4]。在光催化材料方面,由于 Ag NPs 具有 SPR 效应,可强烈吸收可见光。近几年,研究者们主要通过在其他半导体材料表面制备出 Ag NPs,然后进行复合形成新的光催化材料。例如 Zhang 等^[5]合成的 Ag-Ag₂CO₃/Bi₂MoO₆ 复合材料在可见光驱动的罗丹明 B、甲基蓝和盐酸四环素降解中表现出优异的活性,其增强的光催化活性归因于分散在 Ag₂CO₃ 表面的 Ag NPs;Yang 等^[6]制成的 Ag/AgCl/TiO₂ 复合材料光催化活性较高,并且因 Ag NPs 的存在而弥补了 TiO₂ 可见光转化率低等不足之处。

2 制备方法

目前 Ag NPs 主要采用原位还原法来制备,该方法具有简单、实用、高效等特点。基于不同的反应

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51772099、51572069)

作者简介:郭明月(1997-),女,本科生,主要研究方向为光催化。

联系人:沈毅(1966-),男,教授,主要从事光功能材料及传统陶瓷的研究。

条件,可将其分为光诱导原位还原反应法、溶剂热原位还原法、模板辅助原位还原法和微波热原位还原法等。

2.1 光诱导原位还原反应法

光诱导原位还原反应法是一种通过荧光灯、紫外光照等诱导作用将贵金属化物还原后的 Ag NPs 沉积在半导体表面的方法。Wang 等^[7]首先通过简单的双喷射法合成 AgBr 催化剂,然后将 AgBr 粉末加入到甲基橙(MO)水溶液中,利用带截止滤光片的荧光灯($\lambda \geq 400\text{nm}$)进行照射;最后经过滤、洗涤,并在 373.15K 下干燥 6h 等步骤之后,可获得沉积在 AgBr 表面的 Ag NPs。其高分辨率扫描电镜图表明,在 AgBr 颗粒的表面上形成了直径在 20~40nm 范围内的 Ag NPs。Wang 等^[8]将制备的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AC}$ 复合材料通过 250W 的紫外光线照射后,在 Ag_3PO_4 表面还原出 Ag NPs,且光诱导时间为 20min 的材料光催化活性最好。Hu 等^[9]将制备的 AgBr/SBA-15 分散在玻璃反应器中的 80mL 去离子水中。调节光源和反应器之间的距离约为 15cm,然后用 500W 紫外线照射,其中最大发射波长峰值在 365nm 左右;持续 0.5h 搅拌后,当样品的颜色从浅黄色变为浅灰色,表明 AgBr/SBA-15 表面有一些 Ag^+ 转化为 Ag^0 ,即生成了 Ag NPs。该原位还原方法操作简单,且应用十分广泛,因此深受研究者的喜爱。

2.2 溶剂热原位还原法

溶剂热法是公认的作为合成各种纳米材料的快速可调路径,而且溶剂本身也是一种可以将金属盐溶液通过还原作用获得金属单质的试剂。溶剂热温度和溶剂本身在 Ag NPs 形成过程中起到了关键性作用。而有机溶剂不仅用作反应培养基,也可用于 Ag NPs 形成过程中的还原剂。可作为溶剂的有肼化钠、抗坏血酸、水合肼、乙二醇等试剂。

Yan 等^[10]采用一锅热溶剂法制备了 Ag NPs:首先将硝酸银和十六烷基三甲基溴化铵加入到 70mL 去离子水中,在磁力搅拌下形成均匀的有机溶剂;然后使溶液在室内保持 0.5h,之后转移到 100mL 铁氟龙衬里中反应;再将高压釜密封并在给定的温度下保持 12h,之后自然冷却至室温;最后将得到的沉淀物充分离心,用无水乙醇和去离子水洗涤,并在 80℃ 下干燥,再保持 4h 即可得到 Ag NPs。其透射电镜图像显示,在较低温度下(120℃),Ag NPs 的尺寸约为 70nm,并且很好地分散在 AgBr 表面上。但是在更高的温度(180℃)下,尺寸会急剧变

大到约 300nm,而且大的 Ag 簇聚集在一起。这些结果表明,提高溶剂热温度有利于 Ag NPs 的晶体生长,也有助于 AgBr 转化为 Ag。同时该研究还发现,Ag NPs 在 AgBr 表面上的原位还原不仅增强了 Ag 和 AgBr 之间的相互作用,而且抑制了有机污染物光降解过程中 AgBr 的分解。Yi 等^[11]选用吡啶作为还原剂,将混合液超声 30min 后,放入温度为 180℃ 的封闭高压釜中并保持 24h,然后自然冷却至室温;再经过离心、洗涤、真空干燥等步骤之后,即可获得沉积在 AgVO_3 表面的 AgNPs。

2.3 模板辅助原位还原法

模板辅助原位还原法,顾名思义最重要的是选择合适的模板进行辅助作用。Lou 等^[12]建立了一种新颖经济的一步模板辅助原位合成路线,选择 CuBr 微球作为化学模板,根据原位协同反应机理,首先 CuBr 和 Ag^+ 通过离子交换反应生成 AgBr 框架;然后经还原释放的 Cu 与附近的 Ag^+ 离子反应,原位形成 Ag NPs。其大致实验过程:首先要制备模板 CuBr 微球,将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 CuBr 混合溶液中加入 5.0mL 抗坏血酸溶液,搅拌 5min;将得到的产物用乙醇洗涤 4 次,然后在 60℃ 下真空干燥 6h;把制备好的 CuBr 微球分散在 80mL 乙醇中,同时加入 20mL 混有 AgNO_3 的乙醇,并剧烈搅拌磁力搅拌器 1min;反应结束后,通过离心收获沉淀物,并用去离子水和乙醇反复洗涤;最后,将获得的产品在真空烘箱中于 60℃ 下干燥 6h,即得到沉积在 AgBr/Ag 微球表面的 Ag NPs。该原位合成路线方便、快捷,同时最终合成的多孔 AgBr/Ag 复合微球中 AgBr 与 Ag 的比例可以通过改变前体溶液中 CuBr 模板与 Ag^+ 的比例来调节。Pang 等^[13]也采用同样的方法制备了 Ag NPs。此方法具有一定的实用价值。

2.4 微波热原位还原法

微波热原位还原法是在微波辐射的条件下,选取合适的物质作为还原剂,可以在较短时间内制备金属纳米颗粒的一种方法。Pal 等^[14]选取乙醇作为还原剂,硝酸银作为银源,将这两种化合物加入封闭的锥形瓶中并放置在微波炉中,以 800W 的 100% 功率和 2450MHz 的频率运行,持续 5s;当无色溶液瞬间变为特征淡黄色时,表明 Ag NPs 已经形成。Khan 等^[15]将 *N*-异丙基丙烯酰胺/丙烯酸微凝胶与 AgNO_3 的混合水溶液中加入还原剂葡萄糖,在功率高达 1.25kW 的微波炉(2.45GHz)中辐照 15s,以葡萄糖为还原剂的条件下,通过原位还原

法成功制备出 Ag NPs。通过透射电镜观察到 Ag NPs 呈球形,平均直径为 8.5nm,颗粒高度分散且均匀分布。与普通加热方法相比,此制备方法用时较短,明显优于其他加热方法。另外,Ag NPs 粒径的大小可随着加热反应时间的增加而逐渐增大。Liu 等^[16]以摩尔比为 1:1 的硝酸银和柠檬酸三钠为原料,在功率设定为 500W 的微波炉里加热至不同反应时间(8、15、20min),最后得到了不同粒径的 Ag NPs。由此可见,可以通过调整反应条件来制备不同粒径的 Ag NPs。

3 应用领域

Ag NPs 是一种应用相当广泛的金属纳米材料。通过放电将 AgVO_3 原位还原形成的 Ag NPs,可以提高电导率并且降低电池中的电阻,从而实现材料的高电流能力,该性能增强可归因于 Ag NPs 良好的导电性^[17],因此它可以作为一种高性能电极材料。全息材料可应用于光存储器、计算机、艺术等方面,光聚合物是全息研究最多的候选材料,但它存在全息图形成速度慢、可靠性低和具有体积收缩效应等不足之处。Kawamura 等^[18]使用溶胶制备了厚度约为 $5\mu\text{m}$ 的 AgBr 掺杂的倍半硅氧烷-二氧化钛薄膜凝胶技术,在蓝色激光照射下,将 AgBr 晶体转化为非常小的 Ag NPs 后,可见光中薄膜的吸光度明显增加,这些薄膜非常适合作为全息材料。可见吸光度的增加和减少与 Ag NPs 在膜中的解离形成有关,因此 Ag NPs 起到了至关重要。另外,Ag-NPs 不仅由于具有抗菌特性已被用于医学和牙科学,而且已被纳入生物材料中用来防止或减少生物膜形成。因其具有更大的比表面积、更小的粒径、优异的抑制杀菌作用,以及不会影响材料的机械性等独特的性质,Ag NPs 成为了不同生物材料中的首选填料^[19]。另外,Ag NPs 还可用于陶瓷材料、建筑材料、有机物降解和污水处理等应用领域。

4 结语与展望

光能的有效利用是解决环境污染和能源短缺的重要手段,提高光能利用率和拓宽光能响应范围一直是科研工作者的研究重点。金属银纳米粒子由于其表面具有 SPR 效应,可以在不改变可见光相应范围的前提下,有效地提升光能中可见光的利用率,进而明显提高半导体及其复合材料的光催化活性。通过 SPR 效应、异质结构、Z 机制反应,以及人工光合作用的结构构建可以有效地使 Ag NPs 发挥出优

势,推动光催化领域的进步。在未来,相信科研工作者们能够推陈出新,开发出更多制备 Ag NPs 的新型方法,拓宽该材料的应用范围,服务于社会,促进经济和科技的快速发展。

参考文献

- [1] Ma Q, Zhang H, Guo R, et al. A novel strategy to fabricate plasmonic Ag/AgBr nano-particle and its enhanced visible photocatalytic performance and mechanism for degradation of acetaminophen[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 80: 176-183.
- [2] Xiao X, Ge L, Han C, et al. A facile way to synthesize Ag@AgBr cubic cages with efficient visible-light-induced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 163: 564-572.
- [3] Ruckenstein E, Yuan Y. Nanocomposites of rigid polyamide dispersed in flexible vinyl polymer[J]. Polymer, 1997, 38(15): 3855-3860.
- [4] Beyene H D, Werkneh A A, Bezabeh H K, et al. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2017, 13: 18-23.
- [5] Zhang J, Ma Z. Ag- $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ composites with enhanced visible-light-driven catalytic activity[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 88: 121-129.
- [6] Yang Q, Hu M, Guo J, et al. Synthesis and enhanced photocatalytic performance of Ag/AgCl/ TiO_2 nanocomposites prepared by ion exchange method[J]. Journal of Materials, 2018, 14: 402-411.
- [7] Wang D, Duan Y, Luo, et al. Visible light photocatalytic activities of plasmonic Ag/AgBr particles synthesized by a double jet method[J]. Desalination, 2011, 270(1): 174-180.
- [8] Wang H, Ye Z, Liu C, et al. Visible light driven Ag/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AC}$ photocatalyst with highly enhanced photodegradation of tetracycline antibiotics[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 391-399.
- [9] Hu L, Yuan H, Zou, et al. Adsorption and visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solutions by Ag@AgBr/SBA-15[J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 706-715.
- [10] Yan T, Zhang H, Luo Q, et al. Controllable synthesis of plasmonic Ag/AgBr photocatalysts by a facile one-pot solvothermal route[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 564-572.
- [11] Yi J, Song J, Mo H, et al. One step pyridine-assisted synthesis of visible-light-driven photocatalyst Ag/AgVO₃[J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(2): 319-324.
- [12] Lou S, Jia X, Wang Y, et al. Template-assisted in-situ synthesis of porous AgBr/Ag composite microspheres as highly efficient visible-light photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176-177: 586-593.

(下转第 23 页)