

纳米银的合成与表征——三种微乳体系的比较研究

张万忠^{1,2}, 乔学亮², 陈建国²

(1. 南方医科大学, 广东 广州 510515)

(2. 华中科技大学, 湖北 武汉 430074)

摘要: 利用 SDS-环己烷-异辛醇-水、AOT-环己烷-水和 AOT-十二烷-水等 3 种微乳体系分别制备纳米银溶胶, 利用紫外-可见光谱和透射电镜对形成粒子进行表征, 进而探讨纳米银粒子的形成机制。3 种体系中纳米银的共振吸收强度依次减小, 半峰宽依次增大, 最大吸收波长分别为 400, 428 和 435 nm; 形成粒子均为球形结构, 无团聚现象, 但粒子的平均粒度和粒度分布存在明显的差异; 3 种体系中形成粒子的平均粒度分别为 6.46, 4.03 和 1.78 nm。微乳体系中球形胶束为纳米银的形成提供一种独特的微观环境, 但由于碰撞导致团聚, 微乳液中形成粒子的粒度与形貌和胶束的尺寸和形状并不完全一致, 实际形成的纳米银粒子具有一定的粒度分布宽度。

关键词: 纳米银粒子; 微乳液; 可控合成; 生长机制

中图分类号: TB383; O614.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1254-05

纳米银的可控合成是近年来研究的热点, 利用可控合成技术可制备各种形貌的纳米银粒子等^[1,2], 从而使纳米银在电磁学、生物传感器、催化、表面增强拉曼光谱以及抗菌抑菌等领域具有广泛的应用。利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[3-5]等作包覆剂的湿化学还原是控制合成纳米银的常用方法, 但这种方法制备的球形纳米银粒径较大、粒子的粒度分布较宽, 不利于对纳米银粒子的形核过程和晶核生长进行精确控制。反相微乳液即油包水型(W/O)微乳液, 由直径极小的、被表面活性剂包覆的微液滴(水核或称微水池)所组成, 这些微液滴呈球形, 粒度分布极窄^[6], 是合成单分散球形纳米粒子理想的“微反应器”。在微乳液体系中合成纳米银, 不仅可以避免纳米银本身因表面界面效应引起的团聚现象, 而且银粒子的形核和生长在微液滴水池中进行, 微液滴水池的体积客观上限制了纳米晶粒的生长, 也就是说, 组成微乳液的微水池具有有限域特性和模板效应, 由此形成的纳米银粒径小、单分散性好^[6-9]。通过调节微乳液体系的多种参数, 可以控制微液滴水池的大小和形状^[10], 由此能可控制备粒度不同、粒度分布不同甚至形貌不同的单分散纳米银粒子。

微乳体系中常用的表面活性剂有琥珀酸二异辛酯磺酸钠(AOT)和十二烷基硫酸钠(SDS)等。理论上, 不同表面活性剂具有不同的结构和荷电性质, 由此形成的、由表面活性剂分子包覆的微水池的体积也应有所

不同, 但缺乏实验事实的对比较验证。微乳液反胶束具有良好的单分散性, 而文献报道的纳米银粒子都具有一定的分布宽度, 形成粒子的平均粒度既不同于反胶束水核的直径, 又和水核的尺寸存在着某种联系, 其中的关系缺乏系统地理论分析。本实验选取上述两种常用的表面活性剂组成 SDS-环己烷-异辛醇-水、AOT-环己烷-水和 AOT-十二烷-水 3 种微乳体系, 利用 UV-Vis 光谱对 3 种体系中形成的纳米银进行比较研究, 对形成粒子的粒度进行分析, 讨论微乳液中纳米银晶粒的形核、生长和团聚过程, 提出多分散纳米银粒子的形成机制。

1 实验

实验试剂有: AOT(美国 Alfa 公司, 96.0%), 硝酸银(湖北鑫银公司, 99.99%), 水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$, 50.0%), SDS、异戊醇、环己烷和十二烷等。所有试剂如无特别标明均为分析纯试剂, 购于中国医药集团上海化学试剂公司。AOT 使用前按文献报告的方法^[11]进行提纯, 其他试剂直接使用。

常温下将 AOT 溶于环己烷或十二烷中配成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 取 20 mL 该溶液两份在恒温磁力搅拌器上高速搅拌, 在水对表面活性剂的物质的量之比(R)等于 5 时, 分别滴加等体积的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $AgNO_3$ 溶液和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水合肼溶液, 继续搅拌 30 min 可形

收稿日期: 2008-06-27

基金项目: 教育部高校博士点基金(20050487011)资助

作者简介: 张万忠, 男, 1965 年生, 博士, 副教授, 南方医科大学药学院, 广东 广州 510515, 电话: 020-61648549, E-mail: zhangwz998@126.com

成含 AgNO_3 或水合肼的透明微乳液。中速搅拌下将含有水合肼的微乳液缓慢滴加至 AgNO_3 微乳液中, 滴加完毕后再持续搅拌 15 min。将相同体积的 AgNO_3 溶液和水合肼溶液分别溶于由 0.4 g SDS、70 mL 环己烷和 20 mL 异戊醇组成的混合溶液中, 剧烈搅拌下形成含 AgNO_3 或水合肼的透明微乳液, 保持 R 等于 5, 水合肼对 AgNO_3 物质的量之比为 3, 其它与 AOT 体系相同。

用透射电镜专用的覆有碳膜的铜网捞取上述反应制备的胶体溶液中的纳米银粒子, 然后将铜网置于室温下的真空环境中干燥 30 min, 待溶剂挥发后用 Tecnai G2 20 型透射电子显微镜(荷兰 FEI 公司, 加速电压为 200 kV)测定纳米银粒子的形貌和粒度, 利用 Image Pro Plus 图像分析软件对电镜显微图片中的粒子粒度进行统计分析。用 UV-2550 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司)测定纳米银粒子的共振吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 纳米银粒子的共振吸收光谱

纳米银具有独特的光学性质, 这种特性与银粒子表面的等离子共振或带间跃迁有关^[6,9]。等离子共振是一种振动电场与导带电子相互作用时产生的光学共振现象。在纳米粒子内, 辐射电场诱导纳米晶粒产生偶极子, 由此晶粒产生一个试图补偿这种变形的回复力。这样, 在纳米粒子内就会产生一种特有的与电子振动相匹配的共振频率^[12,13]。这种共振频率不仅取决于金属的种类, 而且还与粒子粒度、粒子形貌、表面电荷和环境介质的介电特性等因素有关, 受控于形成粒子的形貌、数量和粒径, 尤其是纳米粒子的粒径。因此, 由纳米银等离子共振形成的 UV-Vis 光谱是表征纳米银形成、监控纳米银成核及晶粒生长的有效手段, 其中特征峰的位置、共振峰的半峰宽、共振吸收的强度和共振峰的位移等是衡量纳米银粒子形貌、粒度以及粒度分布的重要参数^[6]。

图 1 是在 SDS-环己烷-异辛醇-水、AOT-环己烷-水和 AOT-十二烷-水等 3 种微乳体系中制备的纳米银的 UV-Vis 光谱。反映了整个溶液中纳米银粒子的共振吸收情况。图 1 表明, 3 种反应体系中形成粒子在 400 nm 左右都产生共振吸收, 这是纳米银粒子的特征吸收峰^[14], 表明反应中形成了纳米银粒子。其中, SDS 体系中纳米银的吸收很强, 吸收波段很窄, 最大吸收波长为 400 nm(曲线 1)。AOT-环己烷体系中纳米银的吸收强度中等, 半峰宽较大, 最大吸收波长为 428 nm(曲线 2)。AOT-十二烷体系中纳米银的共振吸收较弱, 但吸收峰的半峰宽很大, 最大吸收波长为 435 nm(曲线 3)。表面看来, 从 SDS 体系到 AOT-十二烷体系形成

粒子的最大吸收波长发生明显的红移, 但据此并不能推断形成粒子的平均粒度变大。相反, 纳米银粒子的平均粒度是依次减小的, 这从其 TEM 照片中可以得到证明(图 2)。因为上述体系中 UV-Vis 光谱的最大吸收发生红移是由于共振峰变宽引起的, 而吸收峰的半峰宽是纳米银粒子粒径大小的直接量度, 是和纳米银粒径的倒数成正比的。Petit 等^[6]在 $\text{Ag}(\text{AOT})\text{-AOT-环己烷}$ 体系中制备纳米银时的研究结果也支持这一结论。

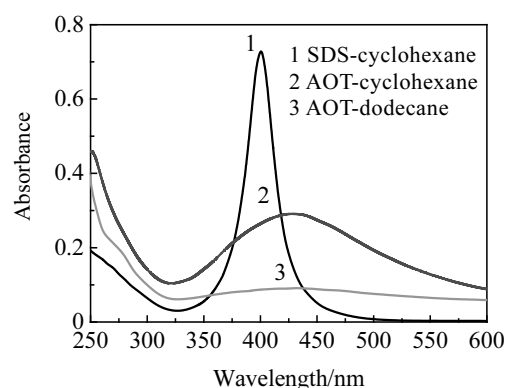


图 1 不同微乳体系中纳米银的 UV-Vis 光谱

Fig.1 UV-Vis spectra of silver nanoparticles obtained in different microemulsion systems

目前, 有关纳米银 UV-Vis 光谱的解析还存在着一些争议, 国内有研究者认为, 形成粒子越小, 吸收峰的位置越蓝移, 吸收峰的半高宽(半峰宽)越大, 粒子的粒度分布越宽。但事实上, 本研究 and 大多数研究结果^[6,9]并不支持这种观点, 只有在吸收峰的半峰宽相等或相差不大的情况下才可利用最大吸收波长发生红移或蓝移来判断形成粒子的粒径是变大或是变小。此外, AOT-十二烷体系中形成的纳米银在 270 nm 左右还产生一个明显的吸收平台(曲线 3), 进一步表明在该反应条件下($R=5$), 该体系中形成的纳米银具有很小的平均粒度, 其中部分的纳米银甚至以 Ag^{4+} 等微小银团簇的形式存在^[6,15](对应于 270 nm 附近的吸收)。

2.2 纳米银粒子的透射显微图像

图 2 是 $R=5$ 时在 SDS-环己烷-异辛醇-水、AOT-环己烷-水和 AOT-十二烷-水等 3 种微乳体系分别制备的纳米银粒子的显微图像及其粒度分布。从图中可以看出, 3 种微乳体系中形成的纳米银粒子其平均粒度和粒度分布存在着明显的区别。在 SDS-环己烷-异辛醇-水体系(图 2a, 2b)中形成的纳米银粒子的平均粒度为 6.46 nm, 标准偏差为 3.03 nm, 是 3 种体系中粒子粒度和粒度分布最大的。文献[16]在 SDS-环己烷-正己醇-水微乳体系中制备的纳米银粒子的平均粒度和这

一结果相近。利用 AOT-十二烷-水微乳体系(图 2e, 2f) 制备的纳米银平均粒度仅为 1.78 nm, 标准偏差也仅为 0.89 nm; 在 AOT-环己烷-水体系(图 2c, 2d)中形成粒子的平均粒度和标准偏差介于上述两种体系之间, 分别为 4.03 nm 和 2.21 nm。

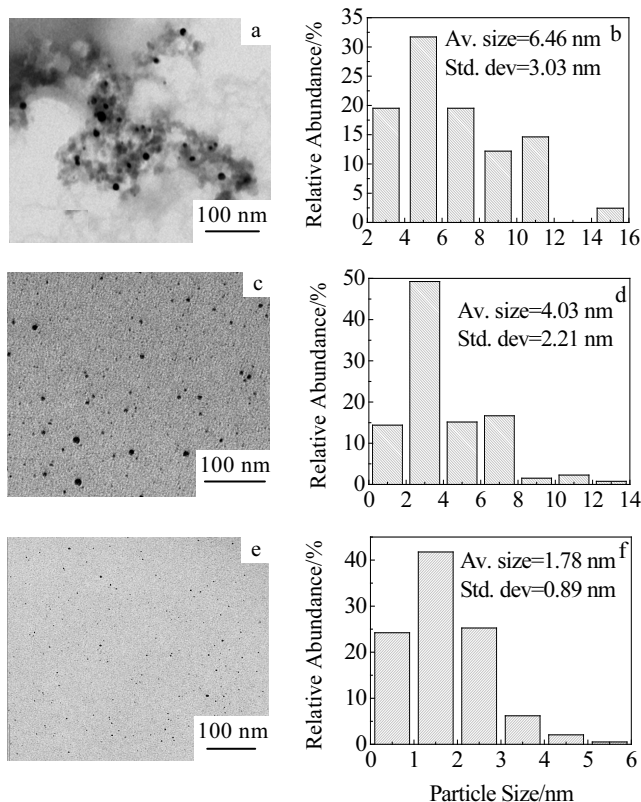


图 2 不同微乳体系中纳米银的 TEM 照片和粒度分布

Fig.2 TEM images and size distributions of silver nanoparticles obtained in different microemulsion systems: (a, b) SDS-cyclohexane-isoamylalcohol-water; (c, d) AOT-cyclohexane-water; and (e, f) AOT-dodecane-water

不同表面活性剂组成的微乳体系中形成粒子的平均粒度和粒度分布不同, 可以从两个方面进行解释: (1)不同表面活性剂具有不同的结构和荷电性质, 在不同表面活性剂组成的微乳体系中微液滴的尺寸存在着明显的不同。也就是说, 水对表面活性剂的摩尔比和水核半径之间的线性关系随使用的微乳体系不同而有所变化^[17]。已有的研究证实^[9], 微乳体系中较大的水核有利于形成粒径较大的纳米银粒子, 尽管粒子的最终尺寸和水核并不完全一致。(2)在 W/O 型微乳液中, 反应物完全限制在分散的水滴中, 胶束的界面刚性是控制反应速率的关键因素。由于不同表面活性剂形成的微乳体系中反胶束的界面刚性有所不同, 反胶束之间的物质交换速率也就不同, 导致纳米粒子的生成速

率和团聚行为产生差异, 从而形成平均粒度和粒度分布不同的纳米银粒子。基于以上实验事实, 可以认为, SDS 微乳体系中微水池的直径在相同条件下比 AOT 体系的大得多、形成的胶束数也少得多, 因而反应形成的纳米银粒子的平均粒度比 AOT 体系大、形成粒子的总数相对较少。另外, SDS 微乳液中胶束之间的物质交换速率过快, 导致形成粒子在一定程度上发生团聚, 因而制备的纳米银粒子的粒度分布也比 AOT 体系的宽。

对相同表面活性剂如 AOT 形成的微乳体系, 连续相不同, 形成粒子的粒度和粒度分布也不同。由于连续相(溶剂)分子链长增加, 溶剂分子链在微乳体系中更加卷曲, 溶剂分子对表面活性剂分子层的穿透更加困难。因此, 十二烷作连续相会降低表面活性剂分子和溶剂分子之间的相互作用, 微胶束之间的物质交换速率因此增大, 结果使晶核形成在晶核形成和晶核长大这两个平行的竞争反应中成为主要的反应。另外, 反应体系具有较高的粘度, 对纳米银可能的团聚具有阻滞作用, 促使 AOT 分子对纳米银粒子形成更好的包覆。因此, 该体系中形成的纳米银粒子的平均粒度很小。与此相反, 环己烷能够轻易渗入表面活性剂形成的膜层, 形成附加界面并增强界面强度, 也就是说相应的微乳液胶束中表面活性剂分子层具有很强的界面刚性, 胶束之间的物质交换相当缓慢, 这种胶束之间过于缓慢的物质交换影响纳米银晶核的进一步生长。因此, 和短链烷烃作连续相形成的微乳体系^[18]和 SDS 微乳体系相比, AOT-环己烷微乳液中形成的纳米银粒子的平均粒度较小, 但仍然大于 AOT-十二烷微乳体系中形成粒子的平均粒度。

2.3 多分散纳米银粒子的形成机制

当两种含有不同反应物的微乳液混合后, 反胶束之间便发生相互碰撞, 通过碰撞, 含有不同反应物的微水池之间开始进行物质交换。微水池中增溶物之间的交换过程和随后发生的反应过程主要可分为如下几个步骤^[18]: (1)反胶束的布朗运动引起胶束之间的频繁碰撞; (2)通过有效碰撞, 胶束的表面活性剂包覆层打开, 导致胶束与胶束发生聚并; (3)胶束中增溶的反应物分子相互扩散引起胶束之间反应试剂产生交换; (4)交换的增溶物分子间发生反应促使金属纳米晶核的形成; (5)作为热力学稳定体系, 微乳液胶团聚并产生的集聚体会发生分裂, 重新形成反相微胶束。以上 5 个基本过程表明, 纳米粒子的形核反应和粒子生长历程都发生在微乳液液滴的水核之中, 形成粒子的大小和形貌受控于反胶束微液滴的尺寸和结构。这种粒子粒度、形貌等受控的反应特征对纳米粒子的可控合成具

有重要意义。

反胶束在球形银纳米粒子的形成过程中起着控制纳米银成核与生长的作用，这是一种模板效应，可通过图3所示的示意图来说明。当反应开始时，胶束之间在范德华引力和弹性斥力的作用下产生连续碰撞，导致增溶于不同反胶束水核中的反应物(AgNO_3 和 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)产生物质交换，结果在体系中形成初级纳米银晶核。这些银核在随后的反应过程中进一步长大并最终形成具有一定粒度的纳米银粒子。由于水核间物质的不断交换，初始银核得到进一步生长，直到纳米晶粒的尺寸增大到和微乳液液滴的热力学稳定尺寸相当时为止。因此，银粒子的最终尺寸受到反胶束尺寸大小的控制。另外，AOT分子在粒子表面形成吸附层和表面活性剂分子、纳米粒子以及溶剂分子之间的相互作用也是促使微乳体系中纳米银粒子具有空间稳定效应的重要原因，由此合成的纳米粒子具有较窄的粒度分布，纳米粒子形成的分散体系也具有很高的稳定性。然而，由于胶束之间的碰撞，特别是一些能量较高的粒子碰撞，导致AOT吸附膜破裂，形成粒子之间可能发生聚结导致粒子的团聚，一些银粒子的粒径会变大，粒子的粒度分布也会变宽。因此，利用微乳液法制备的纳米银粒子也不可能是理想的单分散粒子，形成粒子也具有一定的粒度分布宽度。一些研究结果也证实，在微乳体系中形成粒子的粒径与形貌和体系中微液滴的尺寸和形状存在一定的差异^[9]。另外，图2表明，利用不同微乳体系制备的纳米银粒子具有不同的平均粒度和粒度分布宽度，这种结果除与不同微乳体系中水核的直径有关外，还说明不同表面活性剂分子包覆层对纳米粒子的保护作用存在差异，导致形成粒子在碰撞过程中的团聚程度不同。

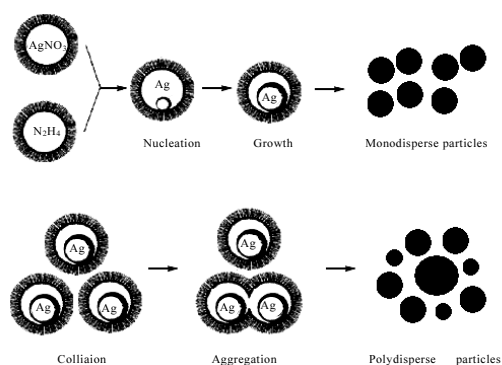


图3 微乳液中球形纳米银粒子的形成机制示意图

Fig.3 A sketch of the formation mechanism of spherical silver nanoparticles in microemulsions

3 结论

1) 3种表面活性剂形成的微乳体系中制备的纳米银粒子其粒度和粒度分布明显不同。AOT-十二烷微乳体系有利于制备高稳定性和单分散性的纳米银，对应的UV-Vis光谱为宽而吸收强度低的共振峰。SDS微乳体系中反应生成的纳米银不仅数量少、粒度大，而且粒子的粒度分布也较宽，对应的UV-Vis光谱呈现为强且窄的共振峰。

2) AOT-环己烷微乳体系中形成粒子的粒度、粒度分布以及UV-Vis光谱的吸收强度和吸收带宽均介于二者之间。

3) 微乳体系中球形反胶束为球形纳米粒子的形成提供一种独特的微观环境。

4) 胶束之间相互交换增溶物而形成纳米银。理想状态下，反应形成的是单一尺寸的纳米银粒子。但由于碰撞引起团聚等原因，微乳液中形成粒子的粒径与形貌和体系中微液滴的尺寸和形状存在一定的差异，实际形成的纳米银粒子存在一定的粒度分布宽度。

参考文献 References

- [1] Jin R C, Cao Y C, Hao E C *et al. Nature* [J], 2003, 425 (6957): 487
- [2] Sun Y G, Xia Y N. *Science* [J], 2002, 298 (5601): 2176
- [3] Xu Guang-nian, Qiao Xue-liang, Qiu Xiao-lin *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*[J], 2008, 320(1~3): 222
- [4] Song Yonghui(宋永辉), Liang Gongying(梁工英), Zhang Qiuli(张秋利) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(4): 709
- [5] Sun Honggang(孙红刚), Liu Heng(刘恒), Yin Guangfu(尹光福) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35 (7): 1146
- [6] Petit C, Lixon P, Pileni M P. *J Phys Chem* [J], 1993, 97(49): 12 974
- [7] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*[J], 2007, 299 (1~3): 22
- [8] Guo Wenjing(郭文静), Sun Lei(孙磊), Zhang Pingyu(张平余) *et al. Acta Phy-Chim Sin* (物理化学学报)[J], 2007, 23(3): 367
- [9] Andersson M, Pedersen J S, Palmqvist A E C. *Langmuir*[J], 2005, 21(24): 11 387
- [10] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. *Mater Sci Eng B* [J], 2007, 142 (1): 1
- [11] Sheu E Y, Chen S H. *J Phys Chem* [J], 1988, 92 (15): 4466
- [12] Liz-Marzán L M. *Langmuir* [J], 2006, 22 (1): 32

- [13] Zhang Wanzhong(张万忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36 (S3): 64
- [14] Sun Y G, Xia Y N. *Analyst* [J], 2003, 128 (6): 686
- [15] Zhang Z Q, Patel R C, Kothari R *et al. J Phys Chem B* [J], 2000, 104 (6): 1176
- [16] Liang Haichun(梁海春), Rong Minzhi(容敏智), Zhang Mingqiu (章明秋) *et al. Acta Phys Sin* (物理学报) [J], 2002, 51(1): 49
- [17] Pileni M P, Zemb T, Petit C. *Chem Phys Lett* [J], 1985, 118(4): 414
- [18] Bagwe R P, Khilar K C. *Langmuir* [J], 2000, 16 (3): 905
- [16] Liang Haichun(梁海春), Rong Minzhi(容敏智), Zhang

Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles: A Comparison Study of Three Microemulsion Systems

Zhang Wanzhong^{1,2}, Qiao Xueliang², Chen Jianguo²

(1. Southern Medical University, Guangzhou 510515, China)

(2. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Colloidal silver nanoparticles were synthesized respectively in three water-in-oil microemulsions, i.e., the microemulsion composed of SDS, cyclohexane, isoamylalcohol and water, the microemulsion composed of AOT, cyclohexane and water as well as the microemulsion composed of AOT, dodecane and water. The UV-Vis absorption spectroscopy was used for confirming the formation of silver nanoparticles, and the TEM was also used for elucidating the structure of resultant particles. The UV-Vis spectra show that the maxima of absorption peaks are at 400 nm, 428 nm and 435 nm, respectively. The UV-Vis spectrum is narrow with a high absorption density in SDS microemulsion. However, the silver particles formed in AOT-dodecane-water microemulsion have the broadest plasmon peak and the lowest absorption density. The TEM images confirm that the nanoparticles are all spherical with mean diameters of 6.46 nm, 4.03 nm, and 1.78 nm, respectively. There are not agglomerated particles in the three microemulsions. The growth mechanism of spherical silver particles is thought to be that the spherical reverse micelles in microemulsions offer a special microscopic template for the formation of silver nanoparticles, and thus there is a relation between the droplet size and the radii of the formed particles. However, the size and morphology of the particles do not directly follow the shape and size of the microemulsion droplets due to the collision and coalescence. That is to say, the final silver nanoparticles are not perfectly monodisperse and have a breadth in size distribution.

Key words: silver nanoparticles; microemulsion; controllable synthesis; growth mechanism

Biography: Zhang Wanzhong, Ph.D., Associate Professor, School of Pharmaceutical Sciences, Southern Medical University, Guangzhou 510515, P. R. China, Tel: 0086-20-61648549, E-mail: zhangwz998@126.com