

置换反应中银纳米结构的变化

童文俊^{1,2} 丁秉钧¹ 马晓妮¹ 蔡韩辉¹

(1 西安交通大学材料学院,西安 710049)

(2 中国兵器科学研究院宁波分院,宁波 315040)

文 摘 银纳米材料的特性及应用取决于银纳米结构的形貌、尺寸等因素,本文通过制备具有一定形态的银纳米结构,研究纳米结构生长和转变机制。采用 AgNO_3 和 Zn 反应置换银纳米粒子。采用光学显微镜、TEM、SAED 等分析手段,考察了银纳米材料的形貌和晶体结构随反应时间和 AgNO_3 浓度的变化。结果表明:随着反应时间的延长,银枝晶由密集树枝结构转变成分形结构;随着 AgNO_3 溶液浓度的增大,呈现出从树枝状多晶逐渐转变为单晶的过程。

关键词 银,纳米结构,置换反应

Transition of Silver Nanostructure in Replacement Reaction

Tong Wenjun^{1,2} Ding Bingjun¹ Ma Xiaoni¹ Cai Hanhui¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(2 Ningbo Branch of Ordnance Science Institute of China, Ningbo 315040)

Abstract The intrinsic properties of silver nanostructures are strongly dependent on the size, shape and structure of the particles. For the sake of the understanding more and clearly the growth mechanism of the silver dendrite, the authors synthesized the silver nanostructures by a simple reaction, and investigated the product form. Dendritic nanostructured silver is prepared using the replacement reaction method with AgNO_3 , Zinc and water as precursors, which is simple and doesn't need any additive. Optical microscopy, TEM and SAED are used to systemically characterize the morphology and structure of silver nanostructures. The results indicate that reaction time and solution concentration have significant influences on the final shape and microstructure.

Key words Silver, Nanostructure, Replacement reaction

1 引言

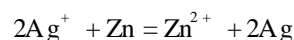
金属纳米材料因在各个领域具有广泛的应用前景而备受关注^[1]。银纳米材料具有稳定的物理化学性能、独特的表面等离子共振效应和优良的导电性能,可以用于生物标签及生物检测技术、表面增强拉曼技术、纳米电子器件等。这些独特性能还与其形状、尺寸、结构等密切相关,故尺寸和形状可控的制备技术是银纳米材料研究的热点之一。目前,纳米银可以用不同的方法制备,例如在聚丙烯腈基体中用射线辐射合成纳米银^[2];用化学方法制备银纳米棒^[3]和纳米线^[4];用超声电化学方法制备类球形和树枝状的纳米银等^[5~6]。

本文采用简单的置换反应方法制备银枝晶纳米材料,通过光学显微镜、TEM、SAED 等表征银纳米材料的尺寸、形貌和晶体结构;并考察制备过程中的主

要影响因素。

2 实验

采用还原法制备银纳米粒子,通过 Zn 片还原 AgNO_3 溶液制备银晶体。三种原料: AgNO_3 颗粒:纯度 99.80% 国药集团化学试剂有限公司(上海)生产; Zn 片:纯度 99.90%,天津市科密欧化学试剂开发中心生产;蒸馏水。反应方程式如下:



实验按如下步骤操作:

(1)溶液的配制,称取适量的 AgNO_3 晶体,溶于适量蒸馏水中,配成不同浓度的 AgNO_3 溶液。本试验为了研究浓度对产物形貌和生长速度的影响,配制了浓度为 1、5、20、40、60、80 和 100 mmol/L 的一系列 AgNO_3 溶液;

(2) Zn 片的预处理,将 Zn 片置于稀盐酸中浸泡

收稿日期:2007-10-16;修回日期:2007-12-04

作者简介:童文俊,1971 年出生,博士,高级工程师,主要从事金属材料、电接触材料研究。E-mail: wj_tong@nbbi.net

一段时间,除去 Zn片表面的杂质和油污,取出后用蒸馏水多次冲洗,自然晾干。为了使反应充分进行,实验过程中 Zn片是过量的;

(3)银纳米结构的制备:将处理过的 Zn片置于烧杯中,缓缓加入特定的 AgNO_3 ,反应一段时间后,Zn片表面覆盖一层黑色物质,即银晶体。反应时间设定为 0.2、1、3、4、10和 90 min;

(4)产物的洗涤、晾干,将 AgNO_3 溶液缓缓倒掉,并用蒸馏水多次冲洗 Zn片上的银晶体,最后用乙醇洗涤2次,自然晾干。

微观结构分析采用的仪器见表 1。

表 1 主要分析仪器

Tab 1 Analytical apparatus

仪器名称	型号	生产商
光学显微镜	Olympus BX51M	Olympus公司
透射电子显微镜	JEM-3010	日本电子株式会社

3 结果分析

3.1 宏观形貌分析

图 1是浓度为 60 mmol/L的 AgNO_3 溶液与 Zn片发生反应的连续过程中产物的宏观形貌变化。由图 1(a)看出,在 0.2 min时从 Zn片边缘长出的银枝晶,高度约为 350 μm 。此时的银枝晶分枝很少,只是很快地生长出银主干,呈现出密集树枝结构 (DBM)。反应时间为 1 min时,如图 1(b)所示,根部仍然为密集树枝结构,生长出来的顶部银树枝晶开始呈多枝状结构,同时高度达到了 900 μm ,但是分形并不明显。图 1(c)为 3 min后的银枝晶高度约为 2 450 μm ,枝晶分形比较明显。图 1(d)是反应经过 4 min后顶部呈现出明显分形结构的银枝晶,生长高度已经超出了光学显微镜的量程。

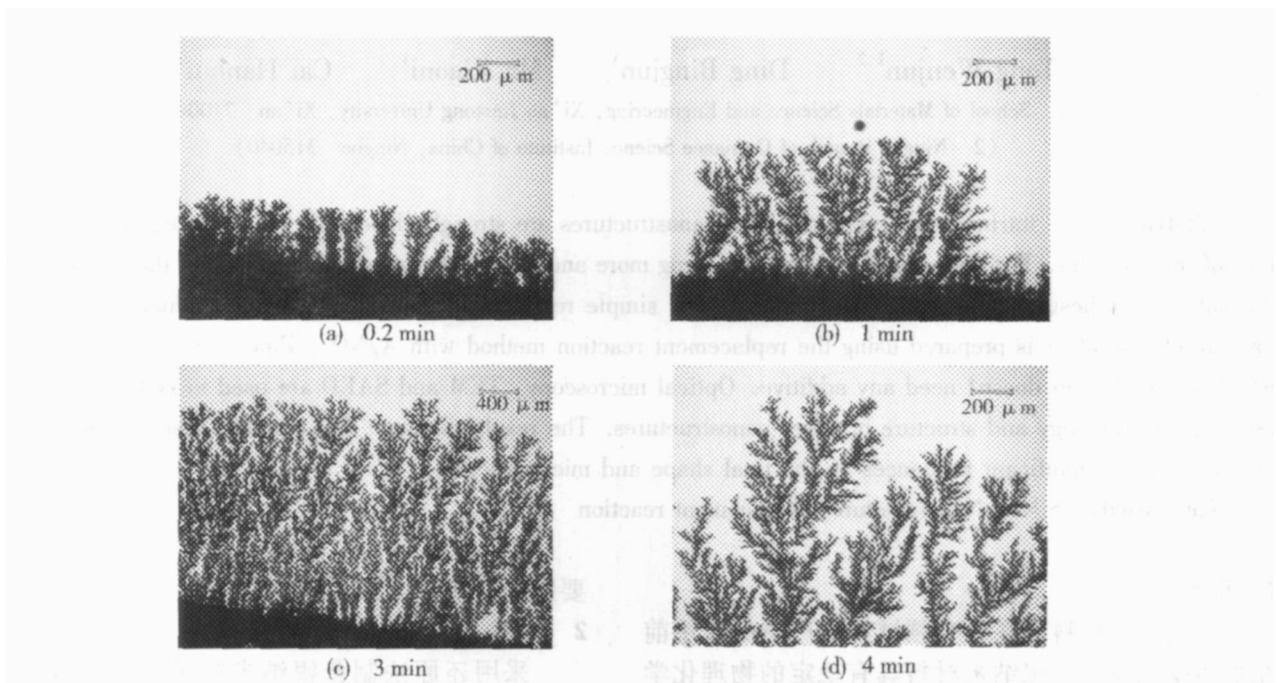


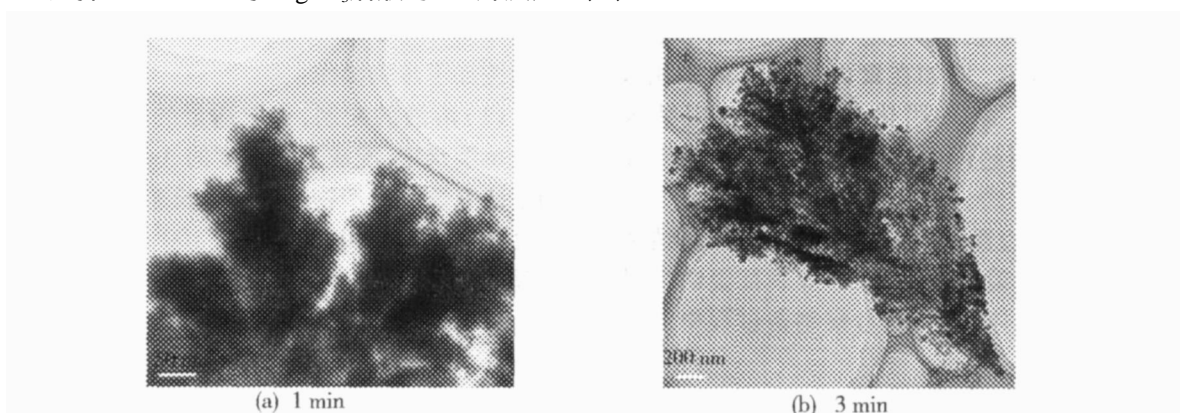
图 1 60 mmol/L AgNO_3 溶液中银枝晶生长过程的宏观形貌

Fig 1 Optical micrographs of fractal silver trees grown from zinc plate at 60 mmol/L silver concentration

3.2 反应时间的影响

选择 5 mmol/L 的 AgNO_3 溶液与 Zn片反应 1、3、

10、90 min后产物形貌如图 2所示。



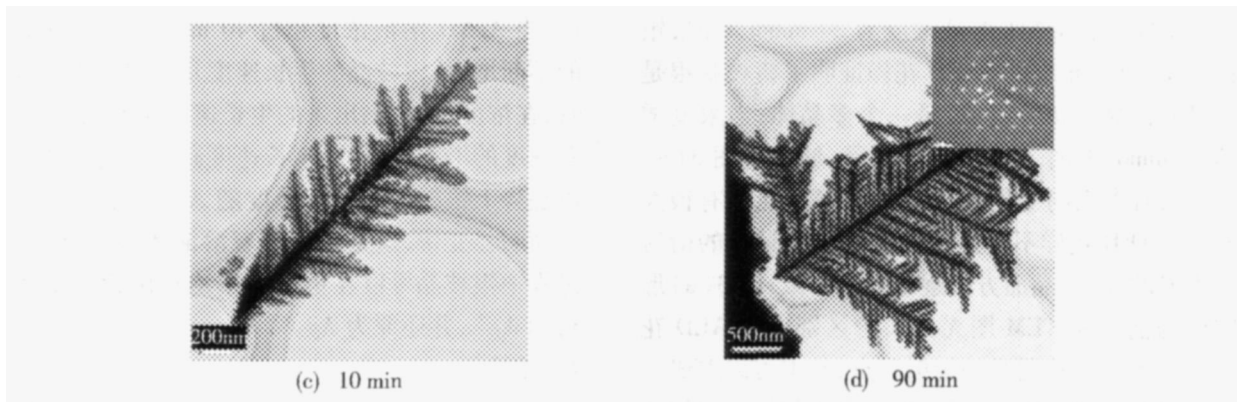


图 2 Zn 与 5 mmol/L AgNO_3 溶液反应得到银枝晶随时间变化形貌转变的 TEM 图

Fig 2 Change of TEM images of silver dendrite by reaction time at 5 mmol/L silver concentration

从图 2(a) 中可以看到大量的银颗粒聚集,形貌开始呈现出分形结构;随着时间延长到 3 min,见图 2(b),从原先不明显的分形结构转变为典型的分形结构,并且还是由大量的银颗粒聚集而成;随着反应时间增加至 10 min 时,见图 2(c),分形结构消失,形貌呈树枝状结构,出现了明显的一次分枝、二次分枝和三次分枝,从图中可见各级分枝仍然由大量的银颗粒组成,并且是通过银颗粒自组装形成的;当反应时间延长至 90 min 时,如图 2(d),在足够长的反应时间

内,树枝状结构中大量的银颗粒生长在一起并形成一个完整的整体,看不到银颗粒的存在,而且嵌入图中的 SAED 花样说明它是一个很好的银单晶。由此可见,反应时间对制备的产物有很大的影响。

3.3 AgNO_3 浓度的影响

3.3.1 对形貌的影响

通过调整 AgNO_3 溶液浓度可以观察到银团聚的形貌发生很大的变化,如图 3 所示。

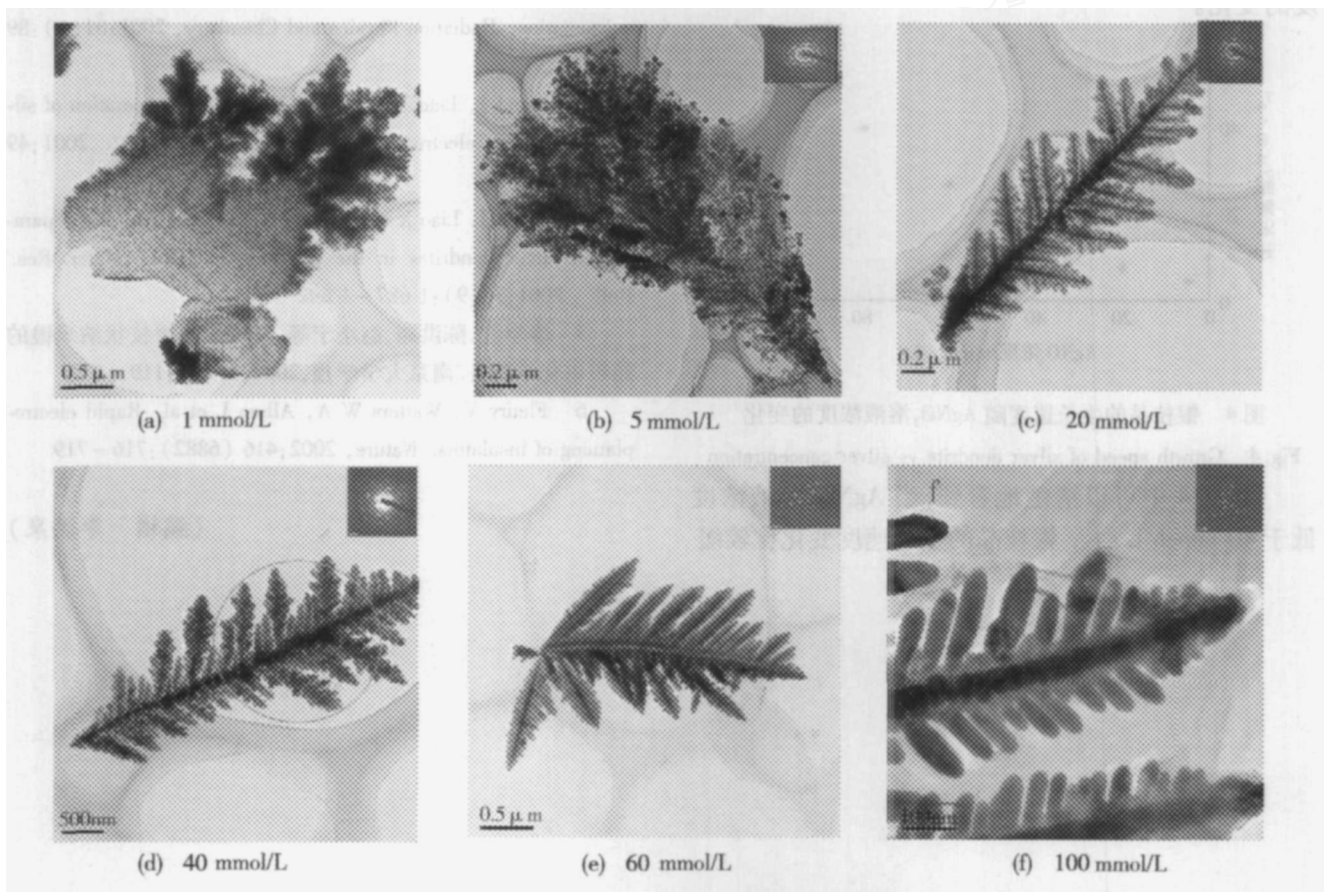


图 3 不同浓度的 AgNO_3 溶液与 Zn 反应得到银枝晶结构转变的 TEM 照片

Fig 3 TEM images of silver dendrite synthesized at 1, 5, 20, 40, 60, and 100 mmol/L silver concentration

当 AgNO_3 溶液浓度为 1 mmol/L 时,所获得的产物形貌是大量银纳米颗粒的聚集团; AgNO_3 溶液浓度

增大到 5 mmol/L,如图 3(b)所示,形貌从分形结构转变成树枝状结构;随着 AgNO_3 溶液浓度继续升高,

如图 3(c)所示, AgNO_3 溶液浓度为 20 mmol/L 时, 银成树枝状结构, 相应的 SAED 花样证明了树枝状银是由大量的银晶体颗粒组成, 是一个多晶体; 当浓度增大到 40 mmol/L 时, 如图 3(d)所示, 形貌与图 3(c)比较并没有多大的变化, 但相应的 SAED 花样有很大的变化, SAED 花样不再是由大量银晶体颗粒的衍射斑点组成的环状, 晶面方向逐渐趋于一致; 图 3(e)形貌同样与前两张 TEM 图无太大的区别, 而 SAED 花样只有少量的杂乱无章的衍射斑点, 基本可以看成一套比较好的衍射点阵, 表明了制备出来的树枝结构的银逐渐生长成为单晶, 而不再是多晶体; 当浓度增大到 100 mmol/L 时, 如图 3(f)所示, 可以清晰地看到银枝晶, 且相应的 SAED 花样是一个典型的单晶衍射点阵, 从而也说明了银枝晶已经从多晶体转变成了单晶。在微观角度上, AgNO_3 溶液浓度的增大使得不仅在形貌上从银颗粒团聚状态形成分形再转变成树枝晶, 而且在结构上从大量单晶银颗粒聚集成树枝状多晶体, 又逐渐转变为典型的银枝晶单晶体。

3.3.2 对生长速度的影响

图 4 反映了银枝晶的生长速度随 AgNO_3 溶液浓度的变化。

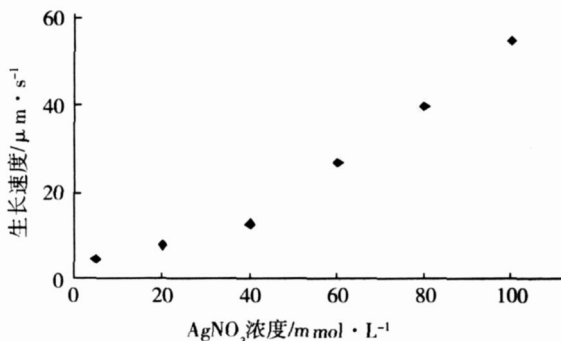


图 4 银枝晶的生长速度随 AgNO_3 溶液浓度的变化

Fig 4 Growth speed of silver dendrite vs silver concentration

从图 4 中可以清楚地看到, 当 AgNO_3 溶液浓度低于 40 mmol/L 时, 银枝晶的生长速度变化比较缓

慢; 当 AgNO_3 溶液浓度超过 40 mmol/L 时, 随着浓度的不断增大, 银枝晶的生长速度几乎成线性增大。同时, 在浓度低时, 测出来的生长速度误差比较小, 伴随着浓度的增大, 测得的增长速度误差也越来越大。总体趋势上银枝晶的生长速度随 AgNO_3 溶液浓度的增大而明显变快, 这是由于随着溶液浓度的增大, 生长过程中银枝晶可以在更短的平均自由程内更快地捕获到 Ag^+ , 并还原为 Ag 。

4 结论

通过简单快捷的置换反应方法制备出银枝晶纳米材料, 以 AgNO_3 为原料, Zn 片为还原剂, 无需添加任何保护剂和活性剂。银纳米结构主要受反应时间和 AgNO_3 浓度的影响, 随着反应时间的延长, 银枝晶由密集树枝结构转变成分形结构; 随着 AgNO_3 溶液浓度的增大, 呈现出从树枝状多晶逐渐转变为单晶的过程。

参考文献

- 1 丁秉钧. 纳米材料. 北京: 机械工业出版社, 2004: 1 ~ 13
- 2 Liu Huarong, Ge Xuewu, Ni Yonghong et al Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-silver nanocomposites by γ -irradiation Radiation Physics and Chemistry, 2001; 61 (1): 89 ~ 91
- 3 Zhu J J, Liao X H, Zhao X N et al Preparation of silver nanorods by electrochemical methods Mater Lett, 2001; 49 (2): 91 ~ 95
- 4 Zhu J J, Liao X H, Chen H Y. Electrochemical preparation of silver dendrites in the presence of DNA. Mater Res Bull, 2001; 36 (9): 1 687 ~ 1 692
- 5 廖学红, 陈洪渊, 赵小宁等. 类球形和树枝状纳米银的超声电化学制备. 南京大学学报, 2002; 38 (1): 119 ~ 123
- 6 Fleury V, Watters W A, Allan L et al Rapid electroplating of insulators Nature, 2002; 416 (6882): 716 ~ 719

(编辑 李洪泉)