

文章编号:1673-9981(2020)02-0122-05

水合电子对等离子体电化学法制备银纳米颗粒的影响^{*}

颢孙梦临, 宋树祥, 王妍婷, 翟莉敏, 苏检德, 刘林生

广西师范大学电子工程学院, 广西 桂林 541004



摘要:等离子体电化学法制备银纳米颗粒(Ag Nanoparticles, Ag-NPs)比常用化学方法更加快速环保,且具有良好的应用前景.为了更好地调控 Ag-NPs 的生长过程,利用局域表面等离子共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)吸收光谱法实时监测 Ag-NPs 的生长过程,通过改变放电时间、电流及加入不同浓度的乙醇作为自由基 OH 清除剂,验证了水合电子对 Ag⁺ 的还原作用.实验结果表明:增加放电时间、增大放电电流及加入低浓度乙醇均可促进 Ag-NPs 的生成;然而加入高浓度乙醇在反应初期会促进 Ag⁺ 的还原,而在反应进行一段时间后会阻碍 Ag⁺ 的还原.

关键词:等离子体;电化学;水合电子;银纳米颗粒;局域表面等离子共振

中图分类号:TG146.2

文献标识码:A

近年来,银纳米颗粒(Ag Nanoparticles, Ag-NPs)凭借其优异的光学和电学性能、较为低廉的价格,在电化学还原^[1]、生物医学^[2]、环境治理^[3]等领域中的应用日益广泛.化学还原法是当前制备 Ag-NPs 的常用方法^[4],通常是在银盐溶液中加入还原剂,如甲酸铵^[5]、硼氢化钠^[6]、葡萄糖^[7]等,将溶液中的 Ag⁺ 还原成单质银,然后经过稀释、过滤、干燥等步骤得到 Ag-NPs.但是该类方法的缺点是需要引入对人体和环境有害的还原剂,因此与化学法相比更环保、快速、成本更低的等离子体电化学法受到广泛关注.

等离子体是包括离子、电子、原子以及原子团在内、整体处于电中性的混合物^[8].在等离子体电化学系统中,等离子体与液体相互作用时,等离子体中的电子进入液体中会同时产生水合电子 e_{aq}⁻、原子态 H、自由基 OH 及 H₂O₂ 等多种活性物质.通过这些

活性成分中的还原性物质,Ag⁺ 可被还原成单质银,单质银进一步在溶液中形成 Ag-NPs.

当前,通过等离子体电化学法制备 Ag-NPs 的研究已有一定的报道,Y. L. Thong 等人^[9]研究了前驱物 AgNO₃ 和表面活性剂蔗糖浓度对于 Ag-NPs 制备的影响,H. J. Kim 等人^[10]通过调节电极间气泡来控制 Ag-NPs 的形状和尺寸.但是在这些研究中,人们对于其重要还原性物质水合电子本身的研究较少,为了更好的调控 Ag-NPs 生长过程,对水合电子进行了较为详细地研究.实验利用直流放电等离子体处理 AgNO₃/PVP 溶液制备出 Ag-NPs,然后通过改变反应时间和放电电流,以及加入含有 OH 自由基的清除剂乙醇来调节水合电子的浓度,从而调控 Ag-NPs 的生成,并且通过局域表面等离子共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)效应^[11]实时监测 Ag-NPs 的生长过程.

收稿日期:2019-12-02

^{*} 基金项目:广西高校中青年教师基础能力提升项目(2018KY0083);广西师范大学博士科研启动基金(2017BQ019);广西师范大学 2019 年自治区级大学生创新创业训练计划立项“液相等离子体法可控合成金属纳米颗粒的研究”(201910602116)

作者简介:颢孙梦临(1995-),男,江苏徐州人,硕士研究生,从事纳米材料与器件方面的研究.

通信作者:刘林生,研究方向为低维材料的设计、合成,以及其在智慧电子器件领域中的应用.

1 实验方法

1.1 反应装置及试剂

实验循环装置如图 1 所示. 实验中使用高压直

流电源(LAS-20KV-50 mA)给处于流动溶液上方 3 mm 的钨钢电极加载负极性电压,在电极和液面之间产生放电等离子体. 氩气(Ar)经过气体流量控制器(D08-3F, 七星华创)以 20 sccm 流速从钨钢电极锥形喷嘴处喷出.

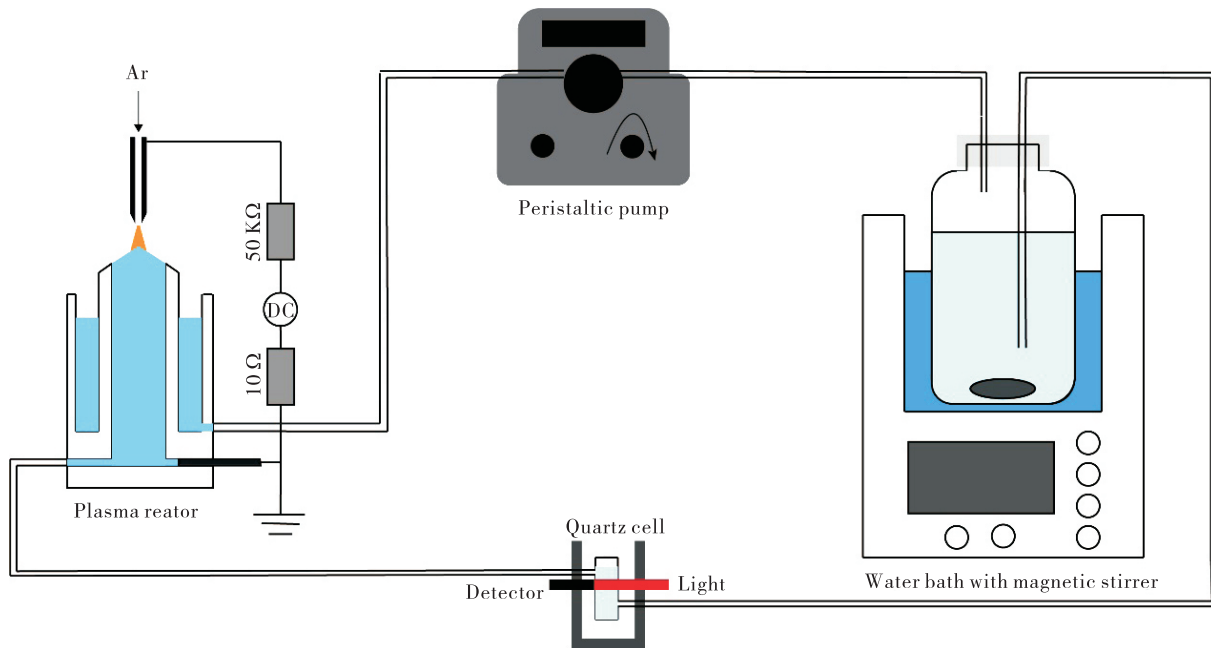


图 1 实验装置原理示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

反应溶液的循环过程为:首先蠕动泵(RZ1030箱式,润泽流体)将溶液经过硅胶管泵入处于水浴中的洗气瓶中,经磁力搅拌混合(DFY-5L/10,予华,水温控制在 25 ℃)后进入比色皿(10 mm 光程)中实时监测吸收光谱.接着溶液从比色皿中流进等离子体循环反应器中,由循环反应器底部流向顶部与等离子体反应.最后溶液与等离子体反应后从顶部沿反应器壁流下进入硅胶管,返回蠕动泵进入下一个循环.液体的流动和磁力搅拌可促进 Ag^+ 离子的扩散,使得 Ag-NPs 能均匀成核和生长.实验中使用的光源为氘卤灯(闻奕光电 DH-2000),实时监测的光纤光谱仪为(景颐光电 USB6500-Pro).该反应循环装置简单,且能大规模制备.

实验中使用的试剂:硝酸银(AgNO_3 ,纯度 99.8%,国药集团生产),聚乙烯吡咯烷酮(简称 PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$,平均分子质量 58000,国药集团生产),无水乙醇(Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,纯度 99.5%,国药集团生产).实验中使用的硝酸银(AgNO_3)溶液

浓度为 0.7 mM,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液浓度为 1.4 mM,反应溶液总体积为 100 ml.

1.2 Ag-NPs 的实时监测

利用局域等离子共振效应(LSPR)来进行实时的监测,其原理是当光照射在金属纳米颗粒上时,当颗粒的形状和尺寸与入射光波长相匹配时,在金属纳米颗粒周围就会发生局域表面等离子共振效应增强吸收,在光谱上表现为吸收峰.吸收峰的峰位,与纳米颗粒的尺寸和形状有关,吸收峰的峰值与纳米颗粒的浓度有关.球形银纳米颗粒的 LSPR 峰位大概在 400 nm 左右^[12].在实验中实时观测溶液的局域表面等离子共振效应(LSPR)的吸收光谱,能够直观的监测等离子体电化学系统中纳米颗粒的生长过程.

2 结果与讨论

2.1 不同放电时间及电流大小的影响

图 2 为不同放电时间的吸收光谱图及不同放电

电流的 LSPR 吸收峰值图. 从图 2(a) 可见, 在放电电流 8 mA 不变的条件下, 增加反应时间, LSPR 吸收光谱峰值随时间的增加而增强. 从图 2(b) 可见,

将放电电流从 6 mA 增加至 12 mA 时, 在放电时间相同的条件下, 电流越大, LSPR 吸收光谱的峰值越强.

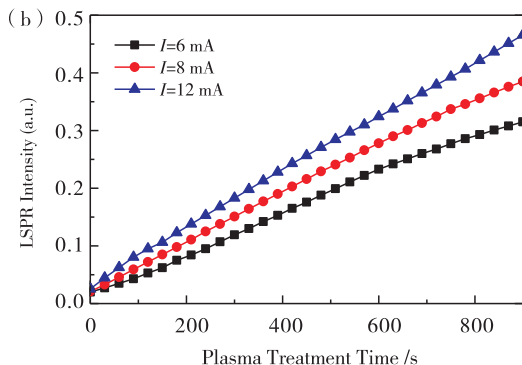
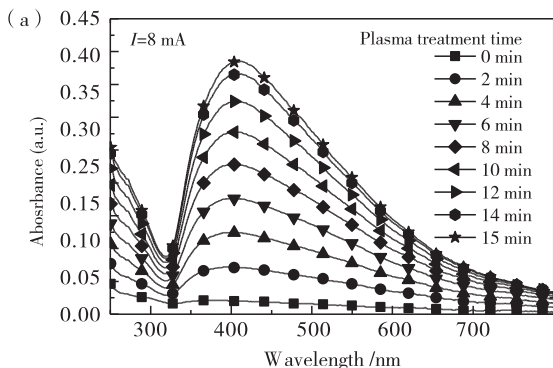


图 2 不同放电时间的 LSPR 吸收光谱图(a)和不同放电电流的 LSPR 吸收峰值图(b)

Fig. 2 LSPR absorption spectra at different discharge times(a) and LSPR absorption peak diagram of different discharge current(b)

这是因为^[13-14] $Q = I \cdot t = n_e F$, 式中 Q 是转移的电荷, I 是放电电流, t 是反应时间, n_e 为注入电子的摩尔数, F 是法拉第常数, e 是电子, e_{aq} 是水合电子. 当增加放电时间和增大放电电流时, 电子数随之增加, 此时直流放电等离子体与液体相互反应, 便会产生更多的水合电子, 促进银离子的还原.

2.2 低浓度 OH 自由基清除剂乙醇的影响

图 3 为在反应溶液中加入不同低浓度的乙醇得到的 LSPR 吸收光谱峰值图. 从图 3 可以看出: 当不加入乙醇时, 峰值上升速率较慢; 当加入的乙醇浓度逐渐增大时, 峰值上升的速率也随之增大. 这是因为加入低浓度乙醇时, 乙醇在与放电等离子体反应的过程中可以产生额外的电子^[15], 这些电子既可以和 OH 自由基反应, 使乙醇达到 OH 自由基清除剂的效果, 从而使反应 $OH + e_{aq} \rightarrow OH^-$ ^[14] 减弱, 导致 OH 自由基消耗掉的水合电子变少, 使溶液中水合电子浓度增大, 同时又能直接把 Ag^+ 还原而生成 Ag-NPs. 由于乙醇和 OH 自由基反应生成的

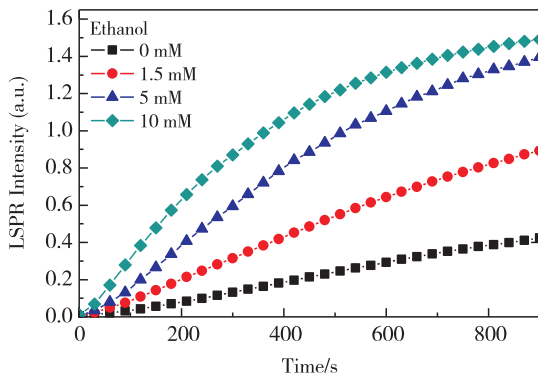


图 3 加入不同低浓度乙醇的 LSPR 吸收光谱峰值图
Fig. 3 LSPR absorption peak diagram with different low concentration ethanol

$-CH(CH_3)OH$ 具有还原性, $-CH(CH_3)OH$ 也能将银离子还原: $-CH(CH_3)OH + Ag^+ \rightarrow Ag + CH_3CHO + H^+$ ^[16].

2.3 高浓度 OH 自由基清除剂乙醇对 Ag-NPs 的影响

图 4 为加入 500 mM 高浓度乙醇时得到的 LSPR 吸收光谱图. 从图 4(a) 可见, 吸光度随着反应的进行, 先上升后下降.

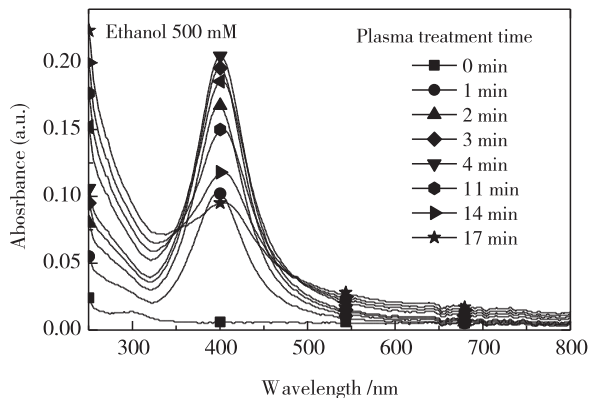


图 4 500 mM 乙醇浓度下的 Ag-NPs 的 LSPR 吸光度
Fig. 4 LSPR absorbance of Ag-NPs at 500mM ethanol concentration

图 5 为加入不同浓度的乙醇, 反应前期 LSPR

吸光度上升速率的对比.从图 5 可以看出,加入的乙醇浓度越大,反应前期 LSPR 吸光度上升速率越大.

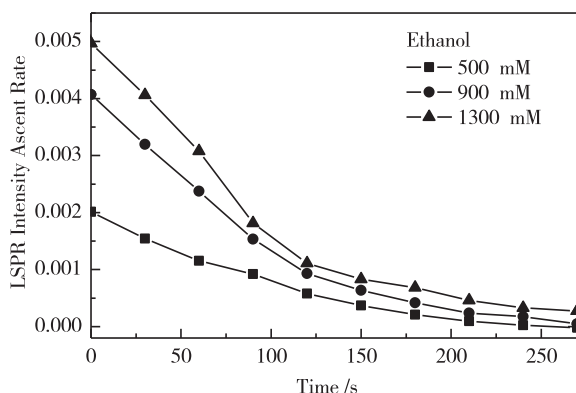


图 5 不同乙醇浓度下生成的银纳米颗粒的 LSPR 峰强度的上升速度的变化

Fig. 5 The change of LSPR peak intensity of silver nanoparticles with different ethanol concentration

图 6 为在放电电流为 20 mA 下,加入不同浓度的乙醇,当 LSPR 吸光度下降 10 分钟的峰值对比图.从图 6 可以看出,加入的乙醇浓度越大,10 分钟的吸光度下降量就越大.

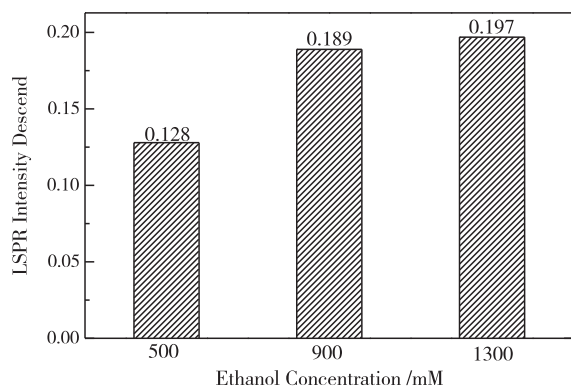


图 6 不同乙醇浓度下生成的 Ag-NPs 的 LSPR 峰强度出现下降后 10 分钟的下陷量

Fig. 6 The value of Ag-NPs LSPR peak intensity decreased with different ethanol concentrations, 10 minutes after the LSPR signal reached its maximum

以上现象可以解释为^[17-18]:当乙醇浓度较高时,反应前期乙醇和 OH 自由基反应剧烈,产生大量的 $-CH(CH_3)OH$,其起到了还原作用;随着乙醇加入量的增加,生成 $-CH(CH_3)OH$ 就越多,所以当乙醇浓度越大时溶液的 LSPR 吸收峰强度上升速率也越大;同时,用放电等离子体处理溶液时,乙醇会和电子反应生成 OH 自由基,溶液中 H_2O_2 的浓

度将会随着溶液中 OH 自由基浓度的提升而提升;此时 H_2O_2 作为一种氧化性物质,会将银纳米颗粒重新氧化为 Ag^+ ;乙醇浓度越高,生成的 H_2O_2 越多,氧化反应速率越大,所以十分钟的下陷量随着乙醇浓度的增高而增大.

3 结 论

增大放电电流或反应时间,反应溶液中水合电子数目增加,可促进 Ag^+ 还原成 Ag 单质.当加入低浓度乙醇时,由于额外电子的产生及乙醇和 OH 自由基反应,引入了还原性物质,所以银纳米颗粒的制备得到促进.当加入高浓度乙醇时,反应前期主要为还原反应,随着反应不断地进行, H_2O_2 的浓度不断增大,当氧化速率大于还原速率时银单质被重新氧化为银离子.水合电子在等离子体法制备银纳米颗粒的过程中起着重要的还原作用,我们可以通过改变参与反应的水合电子浓度,可调控银纳米颗粒的生成过程.

参考文献:

- [1] TRESHCHALOV A, ERIKSON H, PUUST L, et al. Stabilizer-free silver nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical reduction of oxygen[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 491:358.
- [2] 张燕,王强斌.银纳米粒子的生物医学应用研究进展[J].生物物理学报,2010(8):673-674.
- [3] LV Y, LIU H, WANG Z, et al. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 331(1-2): 50-56.
- [4] SHEN W, ZHANG X, HUANG Q, et al. Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity[J]. Nanoscale, 2014(6):1622.
- [5] 王春霞,李英琳,徐磊,等.液相化学还原法制备纳米银颗粒的研究[J].化工技术与开发,2014(6):25-27.
- [6] 王小叶,刘建国,曹宇,等.化学还原法制备纳米银颗粒及纳米银导电浆料的性能[J].贵金属,2011(2): 18-23.
- [7] 晋传贵,姜山,陈刚.化学还原法制备银纳米颗粒[J].安徽工业大学学报:自然科学版,2008(2):17-19.
- [8] 孙冰.液相放电等离子体及其应用[M].北京:科学出版社,2013:1-17
- [9] THONG Y L, CHIN O H, ONG B H, et al. Synthesis

- of silver nanoparticles prepared in aqueous solutions using helium dc microplasma jet[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2016, 55(S1):01AE19.
- [10] KIM H J, SHIN J G, PARK C S, et al. In-Liquid plasma process for size-and shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by controlling gas bubbles in water[J]. Materials, 2018, 11(6):891.
- [11] KELLY K L, CORONADO E, ZHAO L L, et al. The Optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment [J]. Cheminform, 2003, 34(16): 668 - 677.
- [12] SUN Y, XIA Y . Gold and silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm[J]. Analyst, 2003, 128:686-691.
- [13] DE VOS C, BANETON J, WITZKE M, et al. A comparative study of the reduction of silver and gold salts in water by a cathodic microplasma electrode[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(10):105206.
- [14] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (—OH/—O—) in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2):513-886.
- [15] SHEN Z, ZHOU Y, WANG J . Comparison of denitrification performance and microbial diversity using starch/polylactic acid blends and ethanol as electron donor for nitrate removal [J]. Bioresource Technology, 2013, 131:33-39.
- [16] TOMOHITO S, TOMONAGA U, ANYARAT W, et al. Accelerated nanoparticles synthesis in alcohol water-mixture-based solution plasma[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(45):30255-30259.
- [17] GONG X, MA Y, LIN J. Tuning the formation process of silver nanoparticles in a plasma electrochemical system by additives [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(11):E540-E545.
- [18] DI H, SHIKHA G, DAVID W T . H_2O_2 -mediated oxidation of zero-valent silver and resultant interactions among silver nanoparticles, silver ions, and reactive oxygen species [J]. Langmuir, 2012, 28 (27): 10266-10275.

Effect of hydrated electrons on the synthesis of silver nanoparticles by plasma electrochemical method

ZHUANSUN Menglin, SONG Shuxiang, WANG Yanting, ZHAI Limin, SU Jiande, LIU Linsheng
College of Electronic Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

Abstract: Compared with the traditional chemical methods, the synthesis of Ag nanoparticles (Ag-NPs) by the plasma electrochemical method is more rapid and environmentally friendly, and which has a good application prospect. In this research, the localized surface plasmon resonance(LSPR) absorption spectrum was used to monitor the growth of Ag-NPs in real-time. The reduction of Ag^+ by hydrated electrons was verified by changing the discharge time, discharge current, and using different concentrations of ethanol as free radical OH scavengers. The experimental results showed that increasing the discharge time, increasing the discharge current and adding a low concentration of ethanol can promote the synthesis of Ag-NPs. When high concentration ethanol was added, in the early stage of the reaction the reduction of Ag^+ would be promoted, but after a period of time, the reduction of Ag^+ would be hindered.

Key words: plasma; electrochemistry; hydrated electron; silver nanoparticles; localized surface plasmon resonance