

文章编号:1673-9981(2020)04-0301-05

H₂O₂ 浓度对等离子体电化学法制备银纳米颗粒的影响*

翟莉敏, 陆叶, 陈心怡, 苏检德, 颀孙梦临, 田春锁, 刘林生

广西师范大学电子工程学院 广西 桂林 541004



摘要:利用等离子体电化学法制备银纳米颗粒,通过局域等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)吸收光谱实时监测银纳米颗粒(Ag Nanoparticles, Ag-NPs)的生长过程,验证了在不同放电电流条件下放电等离子体与溶液相互作用产生的过氧化氢(H₂O₂)对已生成的Ag-NPs的氧化刻蚀作用,进一步地观察了反应结束后加入不同浓度的H₂O₂对Ag-NPs的氧化刻蚀程度.实验结果表明:当放电电流较大时,溶液中产生的H₂O₂含量越多,会氧化溶液中生成的Ag-NPs,表现为LSPR吸收光谱的吸收峰强度下降;在放电结束后,加入的H₂O₂浓度越大,Ag-NPs的氧化刻蚀现象越明显,表现为LSPR吸收光谱的吸收峰强度下降速率越大.探讨反应体系中的H₂O₂浓度问题,可以为更好地使用此方法制备其他金属纳米颗粒提供思路.

关键词:等离子体;银纳米颗粒;局域等离子体共振;过氧化氢;氧化刻蚀

中图分类号: TB31; TB34

文献标识码: A

近年来,纳米技术的研究及其应用日益广泛,尤其是贵金属纳米材料逐步被应用于生物医疗^[1]、环境卫生^[2]、光催化^[3]、新能源等领域^[4].其中,银纳米颗粒(Ag Nanoparticles, Ag-NPs)具有抗菌杀菌^[5]特性,目前在生物医疗的应用尤为突出.当前制备Ag-NPs的方法多为化学法^[6],但该方法在实验过程中需要引入有毒有害的还原剂会对环境造成污染,并且实验设备复杂昂贵,无法实现大规模制备.等离子体电化学法利用放电等离子体与液面接触后产生的部分还原性物质替代化学方法中添加的还原剂还原银离子^[7],相较于传统化学方法,利用等离子体电化学法制备金属纳米颗粒具有对环境更友好的优点,所使用的实验设备更简单并且能够大规模制备金属纳米颗粒.

目前,国内外对等离子体电化学法制备银纳米颗粒的研究较少,Chen Q^[8-10]等人已开展了一些相关机理及其应用研究,他们通过对Ag-NPs溶液进行离心过滤处理后加入过氧化氢(H₂O₂)溶液,来探究等离子体反应后加入H₂O₂对Ag-NPs的影响,研究结果表明H₂O₂对Ag-NPs有氧化刻蚀作用^[10].

本研究设置对照组实验,实验中省略了离心过滤等过程,改变加入的H₂O₂溶液浓度,通过局域等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)吸收光谱实时监测Ag-NPs的生长变化过程,从而讨论H₂O₂浓度大小对Ag-NPs的影响. Ag-NPs的性质与其形貌尺寸密切相关,Ag-NPs被氧化刻蚀后其性质会发生改变,因此探究H₂O₂浓度对Ag-NPs的影响,对于将Ag-NPs投入后期实际应用尤为重要.

收稿日期:2019-19

* 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)

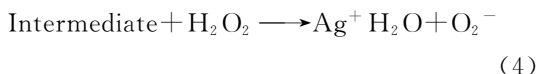
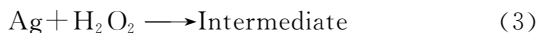
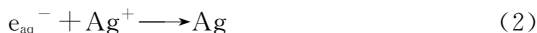
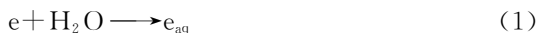
作者简介:翟莉敏(1996-),女,硕士研究生,E-mail:zhaixiaozhai0214@qq.com,主要研究方向为低维材料.

通讯作者:刘林生(1978-),男,副教授,E-mail:linshengliu@163.com,主要研究方向为低维材料与智慧器件研究.

1 实验

1.1 等离子体电化学法制备 Ag-NPs

由于放电等离子体与液面接触时会生成还原性和氧化性物质^[11],因此等离子体电化学法制备 Ag-NPs 时利用其中的还原性物质将前驱物溶液中的 Ag^+ 还原为银单质. 因为还原性和氧化性物质并存,所以等离子体电化学系统中的还原反应和氧化反应是同时进行的,反应体系中所发生的部分反应^[10,12]如下. 在制备过程中为防止溶液中生成的 Ag-NPs 发生团聚,溶液中需加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP).



2.2 实验装置及试剂

实验中使用的循环装置如图 1 所示. 首先在距

离液体表面上方 3 mm 处的钨钢电极上施加负极性电压(高压直流电源 LAS-20KV-50mA),从而在流动的反应溶液上方激发等离子体,氩气(Ar)经过气体流量控制器(D08-3F, 七星华创)以流速 20 sccm 流出电极喷嘴. 反应的循环过程为:首先蠕动泵(RZ1030 箱式,润泽流体)将反应溶液泵入处于水浴中的洗气瓶中(DFY-5L/10, 予华,水温控制在 25 $^{\circ}\text{C}$),经磁力搅拌混合后进入比色皿(光程长度 10 mm),实时监测溶液的吸收光谱. 然后溶液从比色皿中流向等离子体循环反应器,从反应器底部流向顶部的溶液与等离子体反应. 最后反应过的溶液返回蠕动泵中进入下一个循环. 实验中所采用的光源为氙卤灯(DH2000, 闻奕光电),实时检测吸收光谱使用的光谱仪为(USB6500-Pro, 景颐光电).

试剂:硝酸银(AgNO_3),分析纯,国药集团生产;聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl Pyrrolidone, ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$)_n),优级纯,国药集团生产;过氧化氢(H_2O_2),分析纯,国药集团. 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,过氧化氢溶液浓度为 30%.

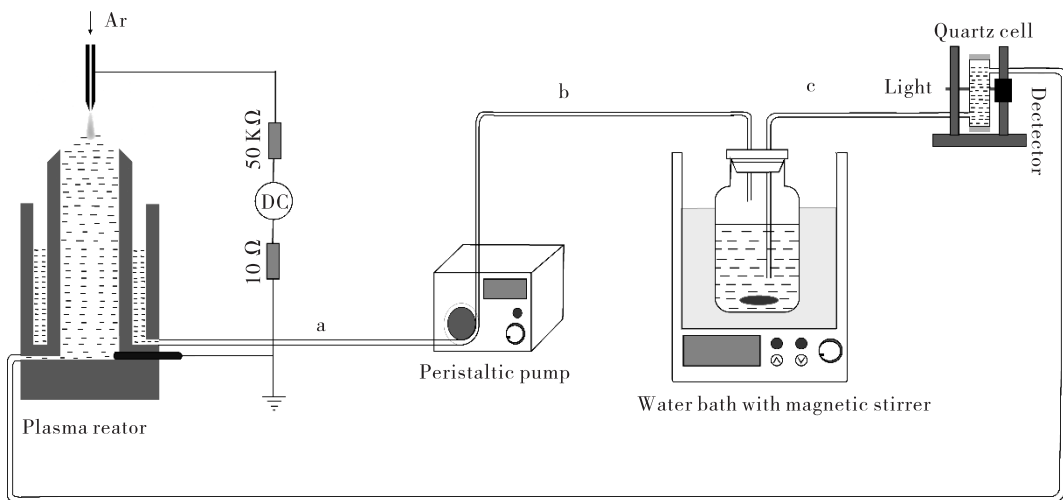


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

2 实验结果及分析

2.1 不同电流条件下溶液中生成的 H_2O_2 对 AgNO_3 的氧化作用

在反应溶液总体积 200 mL、反应时长 1 h 的条件下制备 Ag-NPs,图 2 为 LSPR 吸收光谱随时间的

变化情况.

从图 2(a)~图 2(c)可见,在放电过程中,吸收峰强度随着生成的 Ag-NPs 浓度的增加开始逐渐增大,在放电电流为 10 和 20 mA 时,吸收峰强度一直呈上升趋势,但是当放电电流为 30 mA 时吸收峰强度的变化趋势是先上升后下降. 图 2(d)为 LSPR 吸收峰强度最大值随时间的变化情况,其中前 60 min

为放电时间,后 30 min 为结束放电后的观察时间。

从图 2(d)可见,当电流为 20 mA 和 10 mA 时,放电的 60 min 内 LSPR 吸收光谱的吸收峰强度则一直呈上升趋势,而放电电流为 30 mA、放电 40 min 时,吸收峰强度达到最大值后开始下降.这是由于放电电流越大,溶液中生成的 H_2O_2 含量越多^[4],溶液中长寿命物质 H_2O_2 的含量随着时间的积累越来越多,导致溶液氧化反应的速率大于还原反应的速率,所以吸收峰强度会在放电未结束时就开始明显下降.从图 2(d)还可见,三种放电电流情况下,结

束放电的 0~30 min 内吸收峰强度都有较小的下降趋势.这是因为还原性物质 e_{aq-} 是短寿命活性物质,所以当反应结束后,溶液中的短寿命物质 e_{aq-} 消失,使得反应过程中只存在 H_2O_2 的氧化反应,因此 Ag-NPs 被刻蚀导致吸收峰强度开始下降,当溶液中的 H_2O_2 被消耗后吸收峰强度趋于稳定.在反应 1 h、放电电流为 20 mA 时,Ag-NPs 吸收峰强度最大值大于放电电流为 10 mA 的.这是由于当放电电流越小时,Ag-NPs 的生成速率越慢,所以达到吸收峰强度最大值所需的时间越长.

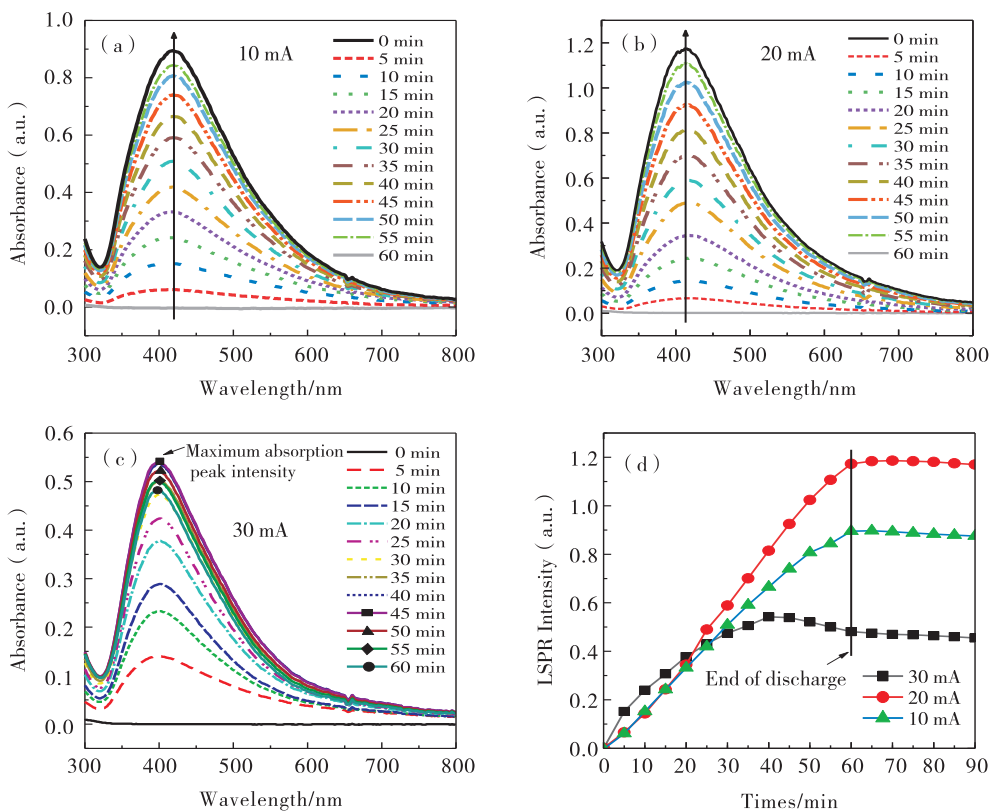


图 2 吸收光谱随时间的变化

(a) 10 mA 时的吸收光谱图; (b) 20 mA 时的吸收光谱图; (c) 30 mA 时的吸收光谱图; (d) 吸收峰强度最大值随时间变化的趋势

Fig. 2 Absorption spectra changed with time

(a) absorption spectra at 10 mA; (b) absorption spectra at 20 mA; (c) absorption spectra at 30 mA; (d) maximum value of the absorption peak intensity changed with time

2.2 放电结束后加入的 H_2O_2 浓度对生成 Ag-NPs 的影响

在反应溶液总体积 100 mL、放电电流为 20 mA、反应时长 30 min 的条件下,当停止放电后立即加入 0.02 mL 的 H_2O_2 (质量百分数为 20%),观察 20 min 的 Ag-NPs 吸收峰强度最大值的变化.相比

文献[10],本实验在反应结束后立即加入 H_2O_2 ,通过观察 LSPR 吸收光谱的变化,讨论不同浓度 H_2O_2 对生成的 Ag-NPs 的氧化刻蚀作用.

图 3 为加入 H_2O_2 后 LSPR 吸收光谱随时间的变化情况.从图 3 可见,在加入 H_2O_2 后 Ag-NPs 的吸收峰强度随着时间急剧下降.这是由于加入的

H_2O_2 比放电产生的 H_2O_2 浓度要大^[13], 溶液中的氧化反应更为剧烈, Ag-NPs 被快速氧化刻蚀, 导致 Ag-NPs 吸收峰强度下降趋势较快.

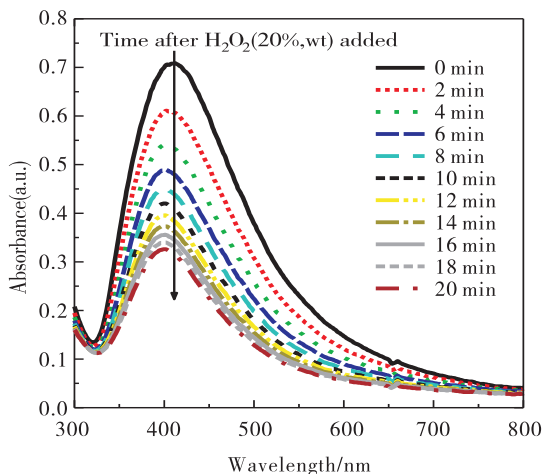


图3 加入 H_2O_2 后 LSPR 吸收光谱图

Fig. 3 LSPR absorption spectra after adding H_2O_2

图4是加入0.02 mL不同浓度的 H_2O_2 后,吸收峰强度随时间的下降速率情况.从图4可以看出,加入 H_2O_2 浓度较大时,Ag-NPs被氧化的速率越快,所以在加入 H_2O_2 (质量百分数为30%)时,LSPR吸收峰强度的下降速率最快.这是由于随着时间的变化, H_2O_2 逐步被消耗,Ag-NPs被氧化刻蚀的速率逐渐减弱,吸收峰强度的下降速率也在逐渐变小直至趋于平缓.

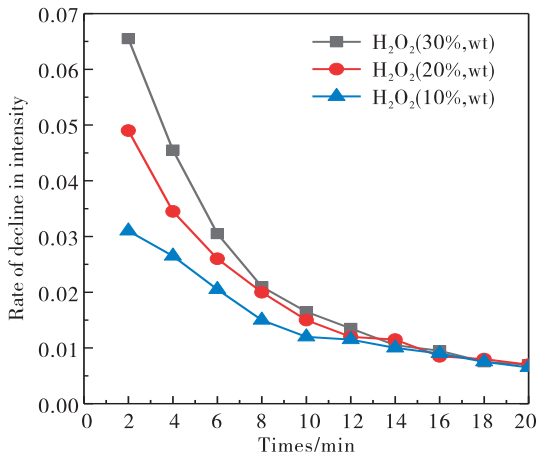


图4 加入不同浓度 H_2O_2 后吸收峰强度随时间的变化

Fig. 4 Change of absorption peak intensity with time after adding different concentrations of H_2O_2

3 结论

在等离子体反应的过程中,因为电流较大时产生的还原性物质和氧化性物质较多,所以 Ag-NPs 的生成速率和被氧化的速率都较快,因此放电电流越大时生成的 H_2O_2 含量越多,当结束等离子体反应后,还原性物质 e_{aq-} 是短寿命成分,将随着放电结束而消失,所以溶液中的长寿命物质 H_2O_2 会氧化刻蚀溶液中的 Ag-NPs,导致吸收峰强度开始缓慢下降.

当等离子体结束反应后加入一定量不同浓度的 H_2O_2 时,溶液中的 Ag-NPs 会被快速氧化刻蚀,因此吸收峰强度急剧下降.加入的 H_2O_2 浓度越大,Ag-NPs 被氧化刻蚀的越快,吸收峰强度的下降速率也越快;但是随着 H_2O_2 逐渐被消耗,Ag-NPs 被氧化的速率也会随之变慢,表现为吸收峰强度的下降速率逐渐变小直至趋于平缓.在等离子体电化学法制备 Ag-NPs

的过程中会生成 H_2O_2 ,因此生成的 Ag-NPs 存在易被 H_2O_2 氧化的干扰,找到合适的放电电流及放电时间可以调节溶液中生成的 H_2O_2 含量,从而更好的调控 Ag-NPs 的生长,探究 H_2O_2 不同浓度对 Ag-NPs 的氧化刻蚀影响,为进一步存储和应用 Ag-NPs 奠定基础.

参考文献:

- [1] AZHARUDDIN M, ZHU G H, DAS D, et al. A repertoire of biomedical applications of noble metal nanoparticles[J]. Chemical Communications, 2019,55: 6964-6996
- [2] KOWALSKA E, ENDO M, WEI Z, et al. Noble metal nanoparticles for water purification [M]. The Netherlands;Elsevier, 2019; 553-579.
- [3] KRYSIAK O A, BARCZUK P J, BIENKOWSKI K, et al. The photocatalytic activity of rutile and anatase TiO_2 electrodes modified with plasmonic metal nanoparticles followed by photoelectrochemical measurements [J]. Catalysis Today, 2019, 321: 52-58.
- [4] A ĞBULUT Ü, SARIDEMIR S. A general view to converting fossil fuels to cleaner energy source by adding nanoparticles [J]. International Journal of Ambient Energy, 2019.
- [5] WU J, LI F, HU X, et al. Responsive assembly of

- silver nanoclusters with a biofilm locally amplified bactericidal effect to enhance treatments against multi-drug-resistant bacterial infections [J]. ACS Central Science, 2019,5(8):1366-1376.
- [6] XIA Y, XIONG Y, LIM B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals; simple chemistry meets complex physics[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(1): 60-103.
- [7] TOCHIKUBO F, SHIMOKAWA Y, SHIRAI N, et al. Chemical reactions in liquid induced by atmospheric-pressure dc glow discharge in contact with liquid[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53(12): 126201.
- [8] CHEN Q, LI J, LI Y. A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015, 48(42): 424005.
- [9] CHEN Q, KANEKO T, HATAKEYAMA R. Rapid synthesis of water-soluble gold nanoparticles with control of size and assembly using gas-liquid interfacial discharge plasma[J]. Chemical Physics Letters, 2012, 521: 113-117.
- [10] GONG X, MA Y, LIN J, et al. 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.
- [11] KIRKPATRICK M J, LOCKE B R. Hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide formation in aqueous phase pulsed corona electrical discharge[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2005, 44(12): 4243-4248.
- [12] ERSHOV B G, JANATA E, HENGLEIN A, et al. Silver atoms and clusters in aqueous solution; absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag⁺ ions[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(18): 4589-4594.
- [13] 和棒棒. 大气压非平衡等离子体在水处理中的应用研究[D]. 厦门:厦门大学,2018.

Effect of H₂O₂ concentration on synthesis of silver nanoparticles by plasma electrochemical method

ZHAI Limin, LU Ye, CHEN Xinyi, SU Jiande, ZHUAN Sunmenglin, LIU Linsheng*

College of Electronic Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

Abstract: The silver nanoparticles were synthesized by plasma electrochemical method. The growth process of silver nanoparticles (Ag-NPs) was monitored by localized surface Plasmon Resonance (LSPR) absorption spectra. The experimental results showed that the hydrogen peroxide (H₂O₂) generated by the interaction between the discharge plasma and the solution under different discharge currents has an oxidative etching effect on the generated Ag-NPs, and further observes that the degree of oxidative etching of Ag-NPs by adding different concentrations of H₂O₂ after the reaction is completed. The experimental results show that when the discharge current is large, the amount of H₂O₂ produced in the solution increases, and the Ag-NPs formed in the oxidized solution show the decrease of the absorption peak intensity of the LSPR absorption spectra. After the end, the greater the concentration of H₂O₂ added, the more obvious the oxidative etching phenomenon of Ag-NPs, which shows that the absorption peak intensity of the LSPR absorption spectrum decreases. The discussion of the H₂O₂ concentration problem in the reaction system can provide a better idea for the synthesis of other metal nanoparticles using this method.

Key words: plasma; silver nanoparticles; local plasmon resonance; hydrogen peroxide; oxidative etching