

纳米银有机流体的制备

于伟¹, 贺金红²

(1 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛, 266042)

(2 上海大学材料科学工程学院, 上海, 201800)

摘要:采用溶剂萃取法将银离子转移到有机相,并将负载的银离子直接还原,成功制备了稳定的纳米银有机流体,在正己烷中的最大负载量为 0.60% (w/w),并用傅立叶红外、透射电镜等对有机流体中的纳米银粒子进行了表征。这种方法制备工艺简单,为工业上大规模制备纳米流体提供了新的思路。

关键词: 纳米粒子; 有机流体; 银; 油溶性;

中图分类号: o648.1

近年来,贵金属胶体以其独特的光学、电学、催化和化学性质,在许多的领域表现出其潜在的应用价值,引起了人们的浓厚的兴趣^[1]。纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末期刚刚诞生并正在崛起的新技术,纳米材料和技术是纳米科技领域最富活力,研究内涵十分丰富的学科分支。将贵金属胶体用于下一代的高性能电子产品及高效催化剂,导热、导电材料的研究开发。将成为二十一世纪材料开发的重点^[2]。现在银胶体的制备一般是在水或者极性介质中^[3,4],而在有机相中制备银胶体一直是一个难点。一般的方法是先制备纳米粒子,修饰后再分散到有机相中去^[5];或者用高分子表面活性剂在有机溶液中形成胶束来保护银粒子,使其不团聚^[6]。而在有机相中直接制备纳米银有机流体的文章较少报道。

本文通过萃取剂将金属离子萃取到有机相中,然后还原,直接得到了负载银的有机纳米流体,避免了纳米颗粒在制备,改性及添加过程中可能出现的粒子团聚或分散不均的问题,并用透射电子显微镜,红外光谱仪等对粒子进行了表征。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

78-1A 型磁力加热搅拌器(杭州仪表电机厂)

510P 型 FT-IR 红外光谱仪(Nicolet 公司)

JEM-100CX 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)

试剂:P507 工业品,主要成分是 2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯,纯度为 87%。

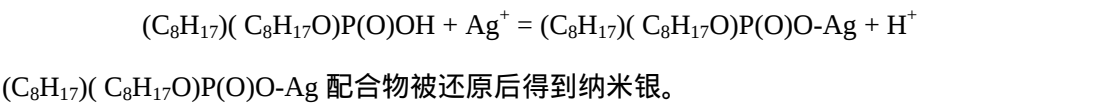
正己烷,丙酮,氯仿,苯,甲苯,硝酸银等均为分析纯,煤油为工业级,水为蒸馏水

1.2 试验

将等体积的硝酸银水溶液和 P507-有机溶液混合，剧烈震荡。控制硝酸银和 2-乙基己基膦酸单（2-乙基己基）酯的摩尔比是 1.2：1。分去水相，将有机相在常温、磁力搅拌情况下用固体硼氢化钾还原，硼氢化钾和银的摩尔比控制在 1：2，最后得到随浓度变化颜色由浅棕色至深黑色的负载银的有机纳米流体。银粒子的大小在透射电子显微镜上观察，银粒子表面修饰情况用红外光谱仪进行表征。

2 结果与讨论

基于在有机相中直接制备有机流体的思路，就要选择一种合适的萃取剂，它既能将银离子萃取到有机相中，又能对银粒子表面进行修饰。本文选用 2-乙基己基膦酸单（2-乙基己基）酯作为萃取剂，商品名为 P507, 其萃取方程如下：

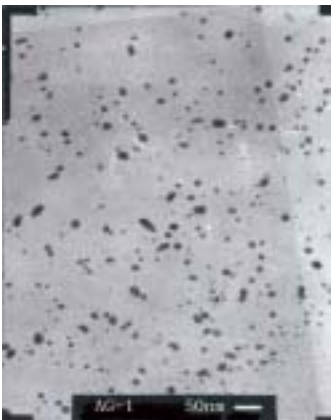


2.1 不同溶剂的纳米银有机流体的在常温下放置 30 天后的最大负载量及其颜色

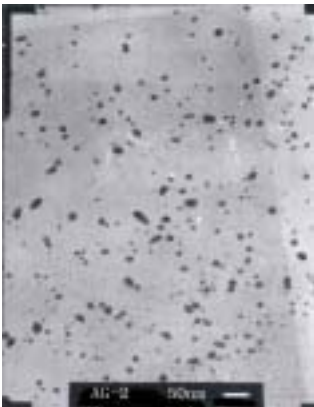
从表 1 中可以看出，纳米银在用 P507 修饰后，在有机相中能够较稳定的存在。但在不同的溶剂中，其最大负载量有所不同，在氯仿、苯及甲苯中时，负载量比较低，而用正己烷或煤油做溶剂时负载量比较大。原因可能是，由于 P507 有两个烷基链，和正己烷或煤油有比较大的相容性。

表 1 不同溶剂的有机流体的在常温下放置 30 天后的最大负载量(重量比)及其颜色

有机溶剂	氯仿	苯	甲苯	正己烷	煤油
最大负载量	0.1%	0.1%	0.20%	0.60%	0.70%
颜色	浅棕色	浅棕色	浅棕色	黑色	黑色



(1)

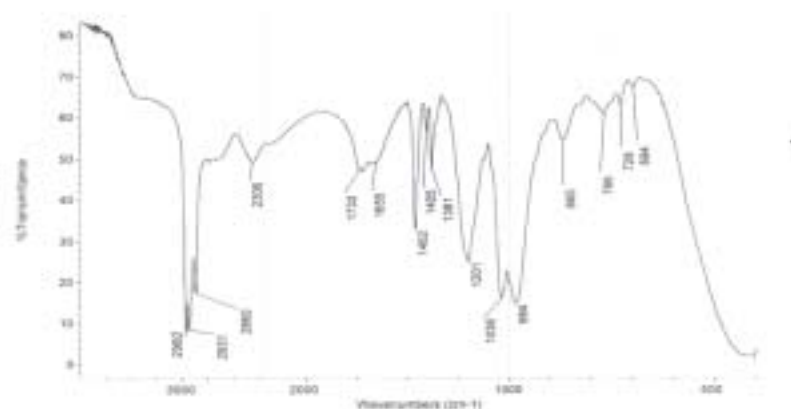


(2)

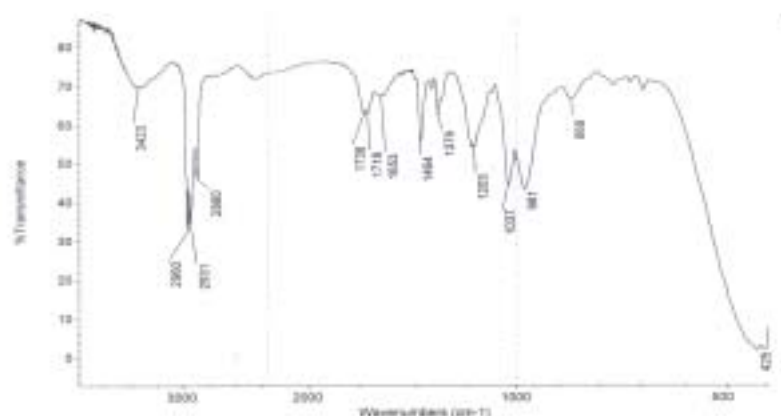
图 1 P507 修饰的银粒子在甲苯（1）或正己烷（2）中的透射电镜照片

2.2 P507 修饰的银纳米粒子的结构表征

图 1 为 P507 修饰的银粒子在甲苯 (1) 或正己烷 (2) 中的透射电镜照片。从图中可以看出无论在甲苯还是在正己烷溶液中, P507 修饰的银粒子粒径在 20nm 以下, 基本无团聚现象。



(1)



(2)

图 2 P507 (1) 和 P507 修饰的银粒子 (2) 的红外谱图

图 2 为 P507 (1) 和 P507 修饰的银粒子 (2) 的红外谱图。样品 (2) 的制备过程如下: 在制备的银负载量为 1% 的正己烷纳米流体中沉淀出部分 P507 修饰的银粒子, 将这部分银粒子在乙醇中洗涤 3 次, 在空气中室温晾干。此粉体能重新分散在正己烷中, 而在乙醇中不能分散。

从两者的对比可以看出, 2-乙基己基膦酸单 (2-乙基己基) 酯的主要键合特征基本上都在 P507 修饰的银粒子上体现出来。2900cm⁻¹ 附近的强吸收峰是长链烷基的吸收,

984.0 cm^{-1} 左右是 P507 中 O-CH₂ 的振动吸收峰, 1036.0 cm^{-1} 是 P-O-C 伸缩振动峰, 1201.0 cm^{-1} 左右是 P=O 键的吸收峰。由于纳米银粒子经洗涤三次后仍未能洗掉, 所以 P507 和银之间存在比较强的吸附作用, 其稳定作用机理可能类似于硫醇对金属的稳定作用^[7]。

3 结论

本文用溶剂萃取方法将银离子转移到油相中, 然后直接在油相中还原, 得到了 P507 表面修饰的纳米银有机流体。在不同的溶剂中, 纳米银的最大负载量不同, 在氯仿、苯及甲苯中时, 负载量比较低, 而用正己烷或煤油做溶剂时负载量比较大, 可达 0.60% (w/w)。萃取法直接制备负载表面修饰的纳米粒子, 避免了制备-改性-添加三步法中可能会出现团聚, 工艺简单, 为工业上实现生产负载表面修饰的纳米金属粒子的有机流体提供了一种新的思路。

参考文献

- [1]朱梓华, 朱涛, 刘忠范, 大粒径单分散金纳米粒子的水相合成, 物理化学报 1999, 11 : 966~969
- [2]黄黎中, 王瑛, 王永宝, 贵金属胶体及其应用, 贵金属, 1997, 18(3):58~62
- [3] K. Ghosh, S. N. Maiti, J Apply Polym Sci 1996, 60 : 323~328.
- [4]曾戎, 容敏智, 章明秋等, 纳米银粒子/有机溶剂的界面作用、分散性及光学性能, 材料研究学报, 2000, 14 (5) 475~480
- [5]I.R. Collins, S.E. Taylor, J Disp Sci and Techn 1991, 12 (5 and 6) : 403~408
- [6] [20]G. Garrot, J.C. Valmalette, C.J. G.Plummer, S.M. Scholz, Colloid. Poly. Sci. 1998,276: 853~860.
- [7] M. Brust, J. Fink, D. J. Schiffrin, Synthesis and Reaction of Functionalised Gold Nanoparticles J Chem. Soc, Chem. Commun.1995, 8 : 1655~1656.

The Preparation of Silver Nanoparticle Organic Fluid

YU Wei¹ , He Jinhong²

(1 Qingdao University of Science and Technology, Shandong Qingdao, 266042)

(2 Shanghai University, Shanghai, 201800)

Abstract: Silver nanoparticle organic fluid has been synthesized by extracting Ag^+ to organic phase, and reducing directly wherein .The obtained organic fluid is stable under the concentration of 0.6%(w/w) at room temperature in hexane solution. The silver nanoparticles are characterized using FT-IR and TEM. The method is simple, providing a new way to synthesize nanoparticle organic fluid in a large scale.

Keywords: nanoparticle ; organic fluid, silver ; oil-soluble