

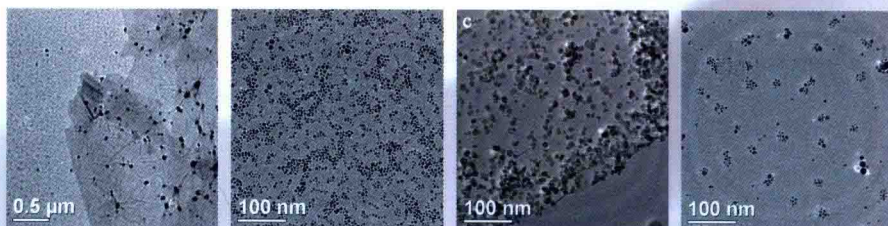


临沂大学学术专著

Synthesis and Properties of Precious Metals-graphene Nanocomposites

贵金属/石墨烯 纳米复合材料的合成及性能

■ 张丹慧 张成茂 杨厚波 邹文斌 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



临沂大学学术专著

贵金属/石墨烯纳米复合材料 的合成及性能

Synthesis and Properties of Precious
Metals – graphene Nanocomposites

张丹慧 张成茂 杨厚波 邹文斌 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书采用液-液两相法以及绿色合成法,在室温条件下,合成了不同粒径、不同形状的银纳米粒子。并以此为基础,合成 ZnO/Ag, Ag/GO 复合材料,对它们的性质、形成机理、形成过程以及潜在应用进行了探讨。此外,基于石墨烯的复合材料,设计合成了 ZnO/氧化石墨烯纳米复合物、ZnO/石墨烯纳米复合物、Co₃O₄/石墨烯纳米复合物、石墨烯负载空心球 Co₃O₄的复合物、Co(OH)₂/石墨烯复合物和 Ni(OH)₂/石墨烯复合物。针对复合物的反应条件进行了深入的研究,探讨了反应机理,并对复合物的性质进行了研究。

本书可供从事材料研究、工程设计和复合材料生产的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

贵金属/石墨烯纳米复合材料的合成及性能 / 张丹慧等编
著. —北京:国防工业出版社,2015.12

ISBN 978-7-118-10676-3

I. ①贵... II. ①张... III. ①贵金属—纳米材料—
复合材料—研究②石墨—纳米材料—复合材料—研究 IV.
①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 277587 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本 710 × 1000 1/16 印张 12¼ 字数 222 千字

2015 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 78.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

前 言

纳米科技(Nano science technology)是20世纪80年代末出现的新科技,其基本含义是在纳米尺寸($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$)范围内认识和改造自然,通过直接操作和安排原子、分子来创制新的物质。纳米科技是研究由尺寸在 $0.1 \sim 100 \text{nm}$ 之间的物质组成体系的运动规律和相互作用以及可能实际应用中技术问题的科学技术。纳米科学所研究的领域是人类过去从未涉及的非宏观非微观的中间领域,从而开辟了人类认识世界的新层次,也使人们改造自然界的能力直接延伸到分子、原子水平,这标志着人类的科学进入了一个新的时代,即纳米科技时代。21世纪是一个科技时代,任何领域(如能源、信息技术、先进制造技术和国防等)的高速发展都面临着对材料的严格要求。纳米材料对未来经济和社会发展有着非常重要的影响,且在当今新材料研究领域中最具有潜力。

本书内容共分为11章,主要介绍贵金属纳米粒子及相关复合材料的合成、石墨烯复合材料的合成、性能研究,强调理论的意义和实际应用,并结合相关的学科,对当前社会热点问题(环境污染及其防治、化学与材料、化学与生命、现代分析测试技术等)展开讨论,尽可能地把最新、最准确的信息展示出来。

本书由张丹慧、张成茂、杨厚波和邹文斌共同编著完成。各章的执笔人如下:张丹慧(第1章、第2章、第4章、第5章、第7章),张成茂(第3章),杨厚波(第6章、第8章)、邹文斌(第9章、第10章、第11章)。全书由张丹慧统稿和定稿。

南京理工大学刘孝恒教授对本书进行了主审,对保证本书的质量起到了关键作用。本书还得到了临沂大学软化学与功能材料教育部重点实验室全体老师的支持,在此谨致深切的谢意。

本书虽然经过多次修改,但由于编者水平所限,不足之处在所难免,敬请各位同仁批评指正。

编 者

2015年9月

目 录

第1章 绪论.....	1
1.1 纳米材料简介.....	1
1.2 纳米材料的特殊性能.....	1
1.2.1 体积效应	1
1.2.2 表面效应	2
1.2.3 量子尺寸效应	2
1.2.4 宏观量子隧道效应	3
1.3 纳米材料的性质.....	3
1.3.1 物理性质	3
1.3.2 纳米材料的化学性质	5
1.4 银纳米粒子的研究现状.....	5
1.4.1 银纳米粒子的制备	6
1.4.2 银纳米粒子的应用.....	12
1.5 纳米复合材料概述	14
1.6 石墨烯简介	14
1.6.1 石墨烯的发现及结构.....	14
1.6.2 石墨烯的性质.....	16
1.6.3 石墨烯的制备方法.....	17
1.7 氧化石墨简介	19
1.7.1 氧化石墨概述.....	19
1.7.2 氧化石墨的制备.....	19
1.7.3 氧化石墨的结构.....	20
1.7.4 氧化石墨烯.....	22
1.8 石墨烯复合材料的研究进展	22
1.9 意义、研究内容及创新点.....	22
1.9.1 意义.....	22
1.9.2 研究内容及创新点.....	23
参考文献.....	24

第2章 银纳米粒子的合成及其催化活性	31
2.1 引言	31
2.2 实验部分	32
2.2.1 药品	32
2.2.2 实验仪器	32
2.2.3 银纳米粒子的制备	33
2.2.4 采用十二烷基硫醇包覆的银纳米粒子作为催化剂, 室温下催化 NaBH_4 还原对硝基苯酚	33
2.2.5 表征测试	33
2.3 结果与讨论	34
2.3.1 银纳米粒子的形成过程	34
2.3.2 XRD 分析	35
2.3.3 银纳米粒子的扫描电镜图及其元素分析	36
2.3.4 银纳米粒子的透射电镜图	37
2.3.5 十二烷基硫醇包覆的银纳米粒子的紫外-可见 光谱分析	37
2.3.6 红外光谱分析	38
2.3.7 银纳米粒子的形成过程	39
2.3.8 荧光光谱分析	42
2.3.9 十二烷基硫醇包覆的银纳米粒子的热稳定性	43
2.3.10 溶剂的影响	44
2.3.11 十二烷基硫醇包覆的银纳米粒子催化还原 硝基苯酚合成氨基苯酚	46
2.4 本章小结	48
参考文献	48
第3章 超晶格银纳米粒子的合成及其催化活性	50
3.1 引言	50
3.1.1 超晶格	50
3.1.2 现状	50
3.2 实验部分	51
3.2.1 药品	51
3.2.2 实验仪器	51
3.2.3 银纳米粒子的制备	52
3.2.4 超晶格银纳米粒子作为催化剂, 催化 NaBH_4	

还原对硝基苯酚·····	52
3.2.5 表征测试·····	52
3.3 结果与讨论·····	53
3.3.1 银超晶格结构的形成·····	53
3.3.2 银纳米粒子的 XRD 分析·····	54
3.3.3 紫外-可见光谱分析·····	54
3.3.4 红外光谱分析·····	55
3.3.5 扫描电镜及元素分析·····	56
3.3.6 透射电镜及粒径分析·····	57
3.3.7 反应温度的影响·····	59
3.3.8 荧光光谱分析·····	59
3.3.9 超晶格银纳米粒子的热稳定性·····	60
3.3.10 超晶格银纳米粒子催化硼氢化钠还原硝基苯酚 合成氨基苯酚的催化活性·····	61
3.4 本章小结·····	62
参考文献·····	62
第4章 银纳米粒子的合成及其光学性质·····	64
4.1 引言·····	64
4.2 实验部分·····	65
4.2.1 药品·····	65
4.2.2 实验仪器·····	65
4.2.3 银纳米粒子的制备·····	65
4.2.4 表征测试·····	65
4.3 结果与讨论·····	66
4.3.1 油酸包覆的银纳米粒子的合成及表征·····	66
4.3.2 理论研究·····	67
4.3.3 CTAB 作为保护剂·····	72
4.3.4 癸二酸作为保护剂·····	72
4.4 本章小结·····	74
参考文献·····	75
第5章 银纳米片的绿色合成及其表面增强拉曼效应·····	77
5.1 引言·····	77
5.2 实验部分·····	78
5.2.1 药品·····	78

5.2.2	实验仪器	78
5.2.3	银纳米粒子的制备	79
5.2.4	拉曼样品制备	79
5.2.5	表征测试	79
5.3	结果与讨论	80
5.3.1	壳聚糖的结构	80
5.3.2	XRD 分析	80
5.3.3	形貌分析	81
5.3.4	紫外-可见光谱分析	82
5.3.5	红外光谱分析	83
5.3.6	醋酸量的影响	84
5.3.7	硝酸银量的影响	86
5.3.8	壳聚糖量的影响	87
5.3.9	银纳米片的形成过程	88
5.3.10	表面增强拉曼效应	89
5.4	本章小结	90
	参考文献	91
第 6 章	片状氧化锌/银纳米复合材料的制备及其光催化活性	93
6.1	引言	93
6.2	实验部分	94
6.2.1	药品	94
6.2.2	实验仪器	94
6.2.3	ZnO/Ag 复合材料的制备	94
6.2.4	表征测试	95
6.3	结果与讨论	95
6.3.1	片状 ZnO 纳米粒子的形成过程	95
6.3.2	XRD 分析	96
6.3.3	ZnO 及 ZnO 纳米片/Ag 复合材料的形貌分析	97
6.3.4	紫外-可见光谱分析	99
6.3.5	荧光光谱分析	100
6.3.6	ZnO 纳米片的形成机理	100
6.3.7	DSC 分析	101
6.3.8	光催化测试	101
6.4	本章小结	105

参考文献	105
第7章 Ag/氧化石墨烯复合材料的绿色合成、性质及应用	107
7.1 引言	107
7.2 实验部分	108
7.2.1 药品	108
7.2.2 实验仪器	109
7.2.3 Ag/氧化石墨烯(GO)复合材料的制备	109
7.2.4 Ag/GO 复合材料的抗菌性能测试	110
7.2.5 表征测试	111
7.3 结果与讨论	112
7.3.1 明胶的结构	112
7.3.2 XRD 分析	112
7.3.3 形貌分析	113
7.3.4 紫外-可见光谱分析	114
7.3.5 溶液的颜色变化	115
7.3.6 荧光光谱分析	116
7.3.7 Ag/GO 复合材料的形成机理	116
7.3.8 抗菌性质	118
7.4 本章小结	120
参考文献	120
第8章 氧化石墨烯-ZnO 纳米复合材料的制备及性能	122
8.1 引言	122
8.2 实验部分	123
8.2.1 实验试剂	123
8.2.2 测试仪器	123
8.3 样品的制备	123
8.3.1 氧化石墨的制备	123
8.3.2 氧化石墨烯-ZnO 纳米复合材料的制备	125
8.4 结果与讨论	125
8.4.1 X 射线衍射分析	125
8.4.2 红外光谱(FTIR)分析	126
8.4.3 透射电镜(TEM)分析	127
8.4.4 拉曼光谱分析	128
8.4.5 热重-示差扫描量热分析	128

8.4.6	实验条件探讨	130
8.5	反应机理	133
8.6	光催化性能测试	134
8.7	本章小结	137
	参考文献	137
第9章	ZnO/石墨烯纳米复合材料的制备及性能	140
9.1	引言	140
9.2	产物的制备	141
9.2.1	实验试剂	141
9.2.2	ZnO/石墨烯纳米复合物的制备过程	141
9.2.3	测试与表征	141
9.3	结果与表征	143
9.3.1	X射线衍射分析	143
9.3.2	透射电镜及扫描电镜分析	143
9.3.3	红外光谱分析	144
9.3.4	拉曼光谱分析	146
9.3.5	热重-示差扫描量热分析	146
9.4	反应机理	147
9.5	光致发光性质	151
9.6	本章小结	153
	参考文献	153
第10章	Co₃O₄/石墨烯纳米复合材料的制备及性能	156
10.1	引言	156
10.2	产物的制备	157
10.2.1	实验试剂	157
10.2.2	测试与表征	157
10.2.3	Co ₃ O ₄ /石墨烯纳米复合物的制备过程	158
10.3	结果与讨论	159
10.3.1	X射线衍射分析	159
10.3.2	透射电镜及扫描电镜分析	159
10.3.3	红外光谱分析	160
10.3.4	拉曼光谱分析	162
10.3.5	实验条件影响	162
10.4	机理研究	168

10.5	电化学性质	170
10.6	本章小结	172
	参考文献	173
第 11 章	石墨烯负载 Co_3O_4 空心球复合材料的制备及性能	176
11.1	引言	176
11.2	产物的制备	176
11.2.1	实验试剂	176
11.2.2	测试与表征	177
11.2.3	Co_3O_4 /石墨烯复合物的制备过程	177
11.3	结果与表征	178
11.3.1	X 射线衍射分析	178
11.3.2	透射电镜及扫描电镜分析	178
11.3.3	红外光谱分析	179
11.3.4	拉曼光谱分析	180
11.4	机理研究	181
11.5	电化学性质	183
11.6	本章小结	184
	参考文献	185

第 1 章 绪 论

21 世纪是一个科技时代,任何领域(如能源、信息技术、先进制造技术和国防等)的高速发展都面临着对材料的严格要求。元件的微型化、智能化、高集成和超快传输等需要越来越小的材料尺寸;航空航天精密器件、新型军事装备及先进制造技术等对材料性能的要求也越来越高。纳米材料对未来经济和社会发展有着非常重要的影响,且在当今新材料研究领域中最具潜力。纳米材料的应用将对如何调整国民经济支柱产业的布局、设计新产品、形成新的产业及改造传统产业注入高科技含量提供新的机遇^[1]。

1.1 纳米材料简介

纳米是一种几何尺寸的量度单位, $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ 。它是一个微观世界的概念, 1 nm 略等于 4~5 个原子排列起来的长度^[2]。纳米粒子是指粒子尺寸为纳米级的超细微粒,如超微粒、团簇、纳米晶、量子点、胶体、水溶胶、有机溶胶等,其颗粒尺寸在 1~100nm,因此都属于纳米粒子。

纳米材料是指在三维空间中至少有一个方向尚处于 1~100nm 尺度的材料。1984 年,德国科学家 Gleiter 等^[3]首先用惰性气体冷凝法成功合成了铁纳米微粒,标志着纳米材料真正纳入了材料科学的殿堂。纳米材料按照其维数可分为三类:①零维,即空间三维均为纳米零尺度,如量子点、纳米颗粒、原子团簇、纳米孔洞等;②一维,如纳米棒、纳米丝、纳米线、纳米管等;③二维,如超薄膜、量子阱、超晶格等^[4]。

1.2 纳米材料的特殊性能

纳米粒子由于颗粒尺寸为纳米级,因此具有较大的比表面积,使得原子数、表面能和表面张力均随着其粒径的减小而急剧增加,从而具有不同于传统固体材料的特殊性能。具体来说,这些性能主要表现在体积效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等。

1.2.1 体积效应

由于纳米粒子颗粒较小,因此其体积极小,所含原子数很少,相应的质量极

小,从而使得许多现象不能采用常规的大块状物质的性质加以说明,这种特殊的现象称为体积与体积密切相关的性质发生变化。如磁体的磁区变小,半导体的电子自由程变小等。物质本身的性质发生变化,因纳米粒子是由有限个原子或者分子组成的,而宏观物质是有无数个原子或者分子组成的,其相应的属性随着粒子尺寸减小到纳米级,发生了显著的变化。其中著名的久保理论就是体积效应的典型例子^[6]。Kubo 把金属纳米粒子靠近费米面附近的电子状态看作是受尺寸限制的简并态,假设其能级为准粒子态的不连续能级,提出了相邻电子能级间距 δ 和金属纳米粒子的粒径 d 的关系为

$$\delta \propto V^{-1} \propto 1/d^3 \tag{1.1}$$

式中: V 为纳米粒子的体积。随着纳米粒子的粒径减小,能级间隔增大,电子移动所需要的能量增大,从而使能隙变宽,金属导体将变为绝缘体。

1.2.2 表面效应

表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随着纳米粒子粒径的减少而急剧增加时所引起的性质变化^[7]。由表 1.1 可以看出,随着颗粒粒径的减少,大多数原子位于表面,因表面原子的晶体场环境和结合能与内部不同,面原子周围缺乏相邻的原子导致原子配位不足,以及高的表面能,从而使得表面原子具有较高的活性,很容易和其他原子结合。这种表面原子的高活性不但引起了表面电子自旋构象和电子能谱的变化,同时也引起了纳米粒子表面原子运输和构型的变化。鉴于此效应,纳米材料在高灵敏传感器、催化剂、医药等具有广阔的应用前景^[8,9]。

表 1.1 纳米粒子的粒径与表面原子的关系

粒径/nm	原子数/个	表面原子所占比例/%
20	2.5×10^5	10
10	3×10^4	20
5	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

1.2.3 量子尺寸效应

当纳米粒子的尺寸降低到某一数值(激子波尔半径)时,会产生两种现象:①金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级;②纳米半导体颗粒存在不连续最高被占分子轨道和最低未被占分子轨道而使能隙变宽,均称为量子尺寸效应^[10]。根据 Kubo 公式:

$$\delta = 4E_f/3N \quad (1.2)$$

式中: δ 为能级间距; E_f 为费米能级; N 为总原子数。

当 $N \rightarrow \infty$ 时, 能级间距 $\delta \rightarrow 0$ 。对于纳米材料而言, 由于所含的原子数 N 有限, 使得能级间距发生分裂。当能级间距大于磁能、热能、静磁能、光子能量或超导态的凝聚能时, 这就导致纳米材料的磁、热、电以及超导电性等与宏观材料的特性有显著的不同^[11]。

根据 Kubo 能级间距公式粗略的计算出银纳米粒子在 1K 时产生量子尺寸效应的临界粒径 d (由导体 $\rightarrow$ 绝缘体), 由下列公式:

$$E_f = \frac{h}{2m (3\pi^2 n_1)^{\frac{2}{3}}} \quad (1.3)$$

$$\delta/k_B = (2.83 \times 10^{-18})/d^3 (\text{K} \cdot \text{cm}^3) \quad (1.4)$$

当 $T = 1\text{K}$ 时, 能级的最小间距为 $\delta/k_B = 1$, 根据式 (1.4) 得到 $d = 14\text{nm}$ 。

由 Kubo 理论知, 只有 $\delta > k_B T$ 时, 能级才能发生分裂, 从而表现出量子尺寸效应。因此根据下式:

$$\delta/k_B = (2.83 \times 10^{-18})/d^3 > 1 \quad (1.5)$$

从而得出当 $d < 14\text{nm}$ 时, 银纳米粒子才能变为非金属绝缘体。但是当温度高于 1K 时, 则要求 $d \ll 14\text{nm}$, 才能变成绝缘体^[5,12]。

1.2.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。而微粒的磁化强度, 量子相干器件中的磁通量以及电荷等宏观量均具有隧道效应, 称为宏观量子隧道效应。此效应不仅确定了电子器件进一步微型化的极限, 而且限定了磁带、磁盘进行信息贮存的时间极限, 因此研究宏观量子隧道效应对基础研究等有着重要的意义^[7,13]。

1.3 纳米材料的性质

纳米材料由于具有以上介绍的体积效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等, 从而使得纳米粒子表现出许多奇异的物理、化学性质, 使其具有极大的研究价值和广阔的应用前景。

1.3.1 物理性质

1. 光学性质^[5,14,15]

纳米粒子的一个重要标志是尺寸与物理特征量相差不多。例如, 当颗粒的

尺寸与超导相干波长、玻耳半径以及电子的德布罗意波长相当时,量子尺寸效应就十分显著。与此同时,大的比表面使处于表面态的原子、电子与处于小粒子内部的原子、电子的行为有很大的差别,这种表面效应和量子尺寸效应对纳米粒子的光学特性有很大的影响,甚至使纳米粒子具有大块物体所不具备的新的光学特性。主要表现在以下三个方面:①宽频带强吸收。块体金属具有不同的金属光泽,这是由于它们对可见光范围内不同波长的光的反射和吸收能力不同。而当颗粒尺寸为纳米级时,金属纳米粒子几乎均为黑色,说明它们对可见光的吸收率非常高而反射率非常低。②蓝移现象。纳米粒子的吸收带普遍存在蓝移现象,即吸收带向短波方向移动。③发光现象。光致发光是指在一定波长的光照射下,被激发到激发态的电子重新跃迁回到低能级被空穴俘获而发射出光子的现象。

2. 磁学性质^[16,17]

纳米粒子的磁性与块体材料存在着明显的差异。纳米粒子因其特有的体积效应、表面效应及量子尺寸效应等使其具有常规本体材料所不具备的磁特性。表 1.2 列出了一些团簇与其块体材料的磁性差别。纳米粒子的磁性主要体现在两个方面,即超顺磁性和高的矫顽力。纳米粒子的尺寸只有小到某一临界值时,才能进入超顺磁状态,例如 $\alpha - \text{Fe}$, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒径分别为 5nm, 20nm 时才是顺磁体。

表 1.2 一些团簇与其块体材料的磁性对比

体系	团簇	块体材料
Fe, Ni	超顺磁	铁磁
Gd, Tb	超顺磁	铁磁
Cr	受抑顺磁	反铁磁
Pd	铁磁	顺磁
Na, K	铁磁	顺磁

3. 热学性质^[18]

纳米粒子的熔点、烧结温度以及晶化温度均比常规粉体材料要低得多。这是因为纳米粒子的粒径小,表面能高,比表面原子数多,活性大以及体积远小于大块材料,因此纳米粒子熔化时仅需增加较小的内能,从而使得纳米粒子的熔点急剧下降。例如,银的熔点为 690℃,而银纳米粒子的熔点变为 100℃;块体金的熔点为 1064℃,当粒子尺寸减到 10nm 时,则降为 1037℃,而 2nm 时则变为 327℃。

4. 力学性质

陶瓷材料在通常情况下脆且易碎,而纳米陶瓷材料却具有良好的韧性。这

是因为纳米材料具有大的界面,界面原子杂乱无章,原子在外力变形的条件下很容易迁移,因此表现出较好的韧性与延展性,使陶瓷材料具有新奇的力学性质^[5,19]。

1.3.2 纳米材料的化学性质^[12,20]

纳米材料具有独特的性能,使其在许多领域得到了广泛的应用。事实上,在开始研究纳米材料时,就将其应用潜力放在了催化方面。这是由于纳米粒子的尺寸小,比表面积大,表面原子配位不全等使得表面的活性位显著增加,使它具备了作为催化剂的基本条件。迄今为止,已有众多研究者研制出了催化活性很高的纳米催化剂,其稳定性好,可用于均相催化,便于回收,因此具有非常广阔的应用前景。

1. 化学催化

化学催化的作用主要表现在三个方面:①改变反应速度;②决定反应途径,提高选择性;③降低反应温度。例如,贵金属主要以 Ag, Pt, Au 为主,非贵金属催化剂有 Ni, Fe, Co 等。例如,银纳米粒子可作为乙烯氧化的催化剂;金纳米粒子负载在 Fe_2O_3 , Co_3O_4 时,在 70°C 就具有较高的催化活性。

2. 光催化作用

光催化作用一直备受广泛的关注,原因在于这种作用在水处理、环境保护、有机物降解等方面有着非常重要的应用。近年来,人们一直在寻找光活性好、催化效率高且价廉的材料,特别是对太阳光敏感的材料,以便利用光催化开发产品,扩大应用范围。

3. 热催化作用

金属纳米粒子十分活泼,既可作为燃料的助燃剂,也可将其掺杂到高能密度的材料中,如炸药。目前,纳米银和镍粉在火箭燃料中已被用作助燃剂。

1.4 银纳米粒子的研究现状

在自然界中,银主要以自然银和银化合物的形式存在,且具有两种天然稳定的同位素:银 107 与银 109。银为白色有光泽的贵金属,质较软。银原子的直径为 $0.2 \sim 0.3\text{nm}$;晶体结构为面心立方,如图 1.1 所示。银是导电性和导热性最高的金属,在 20°C 时,银的电阻率为 $1.59 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

银纳米材料具有非常稳定的物理化学性能,已在陶瓷和环保材料等领域得到了广泛的应用。目前,银纳米材料仍是研究的热点,应用前景较为广阔。

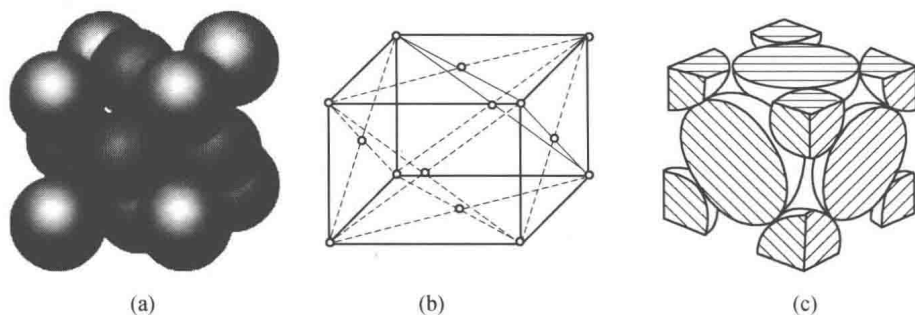


图 1.1 银晶体的结构示意图

1.4.1 银纳米粒子的制备

目前,制备银纳米粒子的方法多种多样,根据其制备机理不同,分为以下九种:

1.4.1.1 化学还原法

化学还原法是制备银纳米材料最常用的方法。其原理是在银前驱体(硝酸银或者硫酸银等银盐)溶液中加入适当的还原剂(如水合肼^[21-27]、硼氢化钠^[28-35]、N,N-二甲基甲酰胺^[36-38]、维生素 C^[39,40]、柠檬酸钠^[41-43]、生物大分子^[44-46]等)和助剂,充分搅拌反应后得到有色银溶胶。

用化学还原法制备的银纳米颗粒可达几个纳米,且操作简单,容易控制,但同时又存在着产物中杂质含量比较高,不易转移和组装等缺点。

根据银离子在不同体系中发生还原反应,分三种情况进行讨论:

1. 水溶液体系还原法

水溶液体系还原法是指反应物银前驱体、保护剂及还原剂均在水溶液中共存的反应。Wu Q Z 等^[47]以牛血清蛋白为保护剂,利用磷酸作为缓冲剂控制溶液的 pH 值为 7.4,戊二醛作为还原剂,在室温下与硝酸银反应合成水溶性的球形银纳米粒子。Haijun Z 等^[28]采用 PVP 作为保护剂,在水溶液中合成了 Ag/Au 二元复合金属,其复合金属的粒径小于 2nm。韩国 Young H K 小组^[48]在水溶液中同时加入硝酸银、油酸钠或者同时加入两种保护剂油酸钠及苯二酸,在 130℃ 的条件下,采用水热法合成了具有规则形状的超晶格结构。如图 1.2 所示,合成的银纳米粒子排列规则,呈现周期性的排布。Li G P 等^[49]报道了以聚酰胺-胺型树枝状高分子(PAMAM)为保护剂,水合肼或硼氢化钠作为还原剂还原预先混合的 Ag, Cu 前驱体溶液,不同的还原剂得到了不同形貌(纳米棒、颗粒)的二元金属复合物。Doty R C 等^[50]在水溶液中采用柠檬酸三钠作为保护剂,硼氢化钠作为还原剂合成了黄色的银溶胶;同时,他们又以缩氨酸为保护剂,硼氢化钠作为还原剂合成银纳米粒子,并考察了不同反应条件如混合速率、反应温度以及