

• 研究简报 •

利用还原性多糖合成银纳米粒子

曹洁明* 郑明波 陆鹏 邓少高 陈勇平 文凡
郭静 张防 陶杰

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 纳米材料研究所 南京 210016)

摘要 利用还原性多糖为稳定剂、AgNO₃ 为前驱物, 通过一条绿色途径合成银纳米粒子, 并探讨了纳米粒子的形成机理. 对多糖高浓度时制得的复合物在空气与氮气气氛下进行了热处理, 分别得到了银的大孔海绵体与银纳米粒子/碳的复合材料. 对产物进行了 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见分光光度(UV-vis)以及 BET 吸附表征.

关键词 银纳米粒子; 多糖; 绿色化学; 银/碳复合材料

Synthesis of Silver Nanoparticles by Reductive Polysaccharides

CAO, Jie-Ming* ZHENG, Ming-Bo LU, Peng DENG, Shao-Gao CHEN, Yong-Ping
WEN, Fan GUO, Jing ZHANG, Fang TAO, Jie

(College of Materials Science and Technology, Nanomaterials Research Institute, Nanjing University of
Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract Silver nanoparticles have been prepared using reductive polysaccharides as protecting agents and silver nitrate as precursor via a facile green approach. The possible formation mechanism of silver nanoparticles was proposed. The composites synthesized at high concentration of polysaccharide were calcined in different atmosphere. Macroporous sponge of silver and silver nanoparticle/amorphous carbon composite have been obtained in air and nitrogen, respectively. The as-synthesized samples were characterized by XRD, SEM, TEM, UV-vis and BET adsorption methods.

Keywords silver nanoparticle; polysaccharide; green chemistry; silver/carbon composite

金属纳米粒子由于它们的量子尺寸效应与高比表面积而具有表面等离子体吸收、强催化活性等性质, 因此受到人们的广泛关注^[1]. 高表面能的纳米粒子具有极高的反应活性, 当它们表面没有被保护或钝化时将会发生聚集^[2]. 常用的表面钝化方法包括: 利用功能化的硫醇有机物进行保护^[3]; 利用表面活性剂形成的微乳液进行封装处理^[4]; 将纳米粒子分散到聚合物基体中^[5]. 目前, “绿色化学”已经逐渐成为化学领域的一个重要主题^[6-8], 而利用绿色化学的观点来制备金属纳米粒子的关键在于选择环境友好的化学试剂和无毒的纳米粒子

稳定剂^[9].

多糖材料(如淀粉、纤维素等)由于其特殊的结构及环境友好的性质, 越来越受到纳米领域研究人员的重视. Raveendran 等^[9]利用可溶性的淀粉为模板, β -D-葡萄糖为还原剂, 在水溶液中合成了银纳米粒子. 他们认为这是一种制备金属纳米材料的绿色合成方法; Mucalo 等^[10]利用一种阿拉伯树胶的半乳糖为稳定剂合成了一系列贵金属纳米粒子; He 等^[11]利用多孔的纤维素为模板原位合成了 Ag, Au, Pt 及 Pd 的纳米粒子, 在此基础上他们还制备了 Pt 纳米粒子与无定形碳的复合材料^[12],

* E-mail: jmcao@nuaa.edu.cn; Fax: 025-84895289.

Received September 28, 2004; revised January 10, 2005; accepted May 8, 2005.

Walsh 等^[13]利用葡聚糖的凝胶为软模板合成了金属及金属氧化物的大孔海绵体结构;最近 Sun 等^[14]利用葡萄糖为原料在水热条件下制备了表面含有大量多糖基团的胶体碳球,并且他们利用这种碳球为模板制备了银纳米颗粒与碳球的核壳结构.

葡聚糖(又称右旋糖苷)是 *D*-葡萄糖以 α (1 \rightarrow 6)糖苷键缩合为主链骨架,以 α (1 \rightarrow 3)和 α (1 \rightarrow 4)糖苷键构成支链的多糖,相比于淀粉与纤维素,它在室温下有着较高的溶解度,同时它所含有的还原性醛基能够作为金属离子还原及金属团簇成核的场所^[13];糊精是一类淀粉不完全降解的产物,具有一定的溶解度及良好的水溶液稳定性,同时由于水解反应,糊精中又有着一定量还原性糖的存在.本文首次利用具有还原性的葡聚糖、糊精为稳定剂,通过一条绿色途径合成了银纳米粒子.在该体系中无需添加额外的还原剂.此外,我们还对葡聚糖高浓度时所得到的银纳米粒子/多糖复合物在空气与氮气气氛下进行了热处理,分别得到了银的大孔海绵体与银纳米粒子/碳的复合材料.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

表征仪器: X 射线衍射谱用 Bruker D8 advance 衍射仪测定, Cu 靶 $K\alpha$ 射线. 扫描电镜照片在 LEO1530 扫描电子显微镜上完成. 利用 JEOL, JEM-200CX 透射电子显微镜对样品进行 TEM 表征, 加速电压 200 kV. 通过惠普上分 6010 紫外-可见分光光度计对产物进行光学表征. BET 吸附在 Micromeritics ASAP 2010 仪器上完成.

实验试剂: AgNO_3 (分析纯, 中国医药上海化学试剂公司). 葡聚糖(又称右旋糖苷, $M_r=40000$, 中国医药上海化学试剂公司). 糊精(分析纯, 中国医药上海化学试剂公司). 蒸馏水(自制).

1.2 样品合成与表征

将 50 mg 葡聚糖或糊精溶于 20 mL 蒸馏水中搅拌至均匀. 配置一定浓度(1, 5, 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 AgNO_3 溶液 10 mL, 将其加至多糖溶液中, 搅拌 24 h. 将反应后的溶液进行离心分离除去不溶物, 所得黄色清液即为银纳米粒子的胶体溶液. 此胶体溶液在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中经过进一步处理后得到高浓度的溶液, 对溶液直接进行 UV-vis, TEM 表征.

将 1 g 葡聚糖与 5 mL 蒸馏水相混合搅拌至均匀(形成一粘稠体), 配置 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液 2.5 mL, 将两者混合搅拌 24 h, 分离出烧杯底部大量的暗红色不溶物, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中长时间处理, 将干燥后的固体

产物分别在空气与氮气气氛下进行热处理(500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 1 h, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). 对处理后的产物进行 XRD, SEM, TEM 及 BET 表征.

2 结果与讨论

2.1 银纳米粒子的制备

溶液混合搅拌约 0.5 h 后变为浅黄色, 这表明开始产生银纳米粒子, 并且随着时间的延长颜色逐渐变深. 黄色是由于银纳米粒子的表面等离子体吸收而产生的. 同时我们以可溶性淀粉做了对比实验, 发现在搅拌 24 h 后, 溶液的颜色没有发生任何变化, 这是由于淀粉不具有还原性, 所以未有银纳米粒子产生. 图 1 是分别以葡聚糖与糊精为稳定剂、 AgNO_3 浓度为 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 所得产物的紫外-可见光光谱图. 它们的吸收峰分别大约在 425, 420 nm 处, 与文献^[9,11,15]报道的结果基本一致, 一般认为这是由球形银纳米粒子的等离子体共振而引起的. 其余浓度下所得样品的吸收峰也在 420 nm 附近.

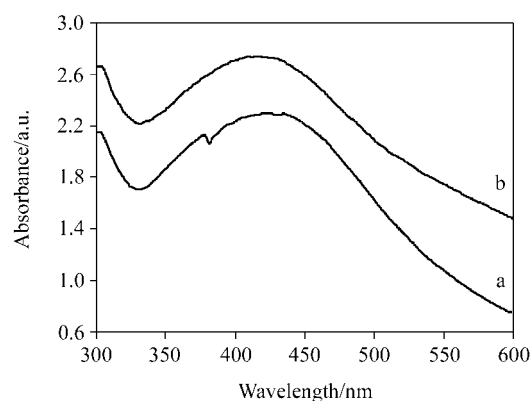


图 1 银纳米粒子的 UV-vis 吸收光谱图
a—葡聚糖; b—糊精

Figure 1 UV-vis absorption spectra of silver nanoparticles
a—dextran; b—dextrin

我们进一步对产物进行了 TEM 表征. 将纳米粒子的溶液直接滴到附有碳膜的铜网上, 干燥后即可观察. 图 2 是以葡聚糖为稳定剂在不同 AgNO_3 浓度下所得产物的 TEM 照片. 在高浓度下, 所得粒子尺寸大且粒径分布宽, 在低浓度下却能得到尺寸小且粒径分布窄的纳米粒子. 可见 AgNO_3 浓度对银纳米粒子的尺寸与粒径分布有较大的影响. 图中电子衍射照片表明所得粒子为立方相的银. 图 3 是以糊精为稳定剂、 AgNO_3 浓度为 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所得产物的 TEM 照片, 从图中可以看出利用糊精所制备的纳米粒子与相同条件下葡聚糖的结果类似.

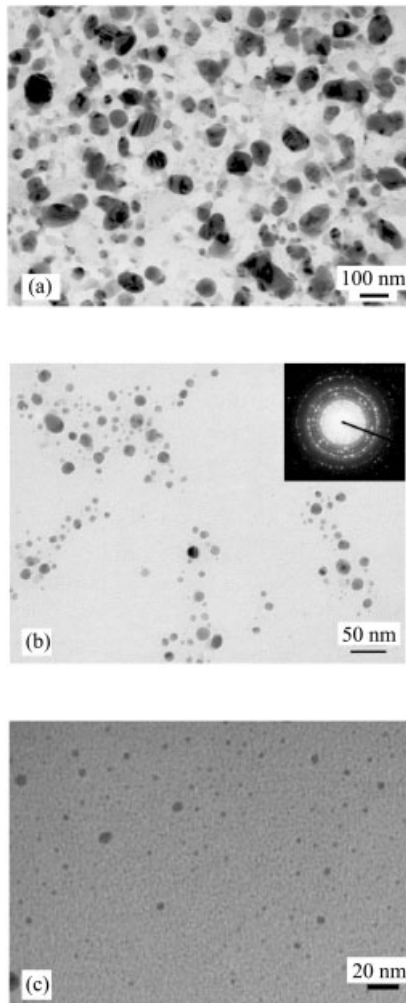


图2 以葡聚糖为稳定剂在不同 AgNO_3 浓度下所制备的银纳米粒子的 TEM 照片

Figure 2 TEM images of as-prepared silver nanoparticles at different AgNO_3 concentrations using dextran as protecting agents

(a) $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

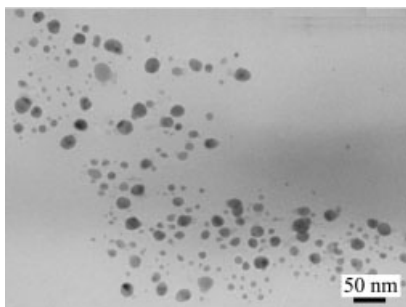


图3 以糊精为稳定剂在 AgNO_3 浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所制备的银纳米粒子的 TEM 照片

Figure 3 TEM image of as-prepared silver nanoparticles using dextran as protecting agents at $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ of AgNO_3 concentration

在反应过程中，多糖分子中所含有的还原性醛基^[13]作为体系的还原剂，自身被氧化成羧基^[14]。由于多糖分子上有着大量的极性羟基与醚氧基(如图 4)，它们所含有的富电子氧原子能与正电性的金属阳离子发生络合作用^[11,16-18]，这些作用能够降低 Ag^+ 的活动性，并能阻止粒子的长大^[11]，大量的羟基保护着纳米粒子，使它能够在多糖模板的微小空间内^[9](如图 5)。

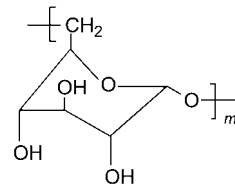


图4 葡聚糖的化学结构

Figure 4 Chemical structure of dextran

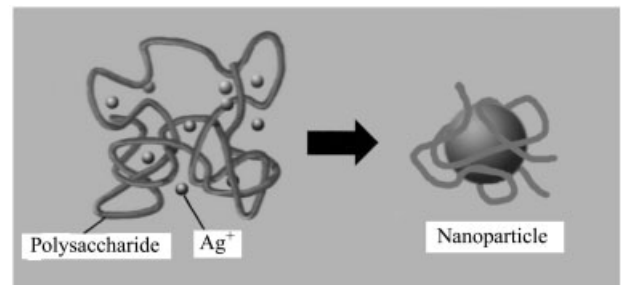


图5 银纳米粒子形成机理

Figure 5 The proposed mechanism for the formation of silver nanoparticles

2.2 银的大孔海绵体与银纳米粒子/碳复合材料

我们对葡聚糖高浓度条件下所得的暗红色(表明生成了银纳米粒子)复合物在烘箱中干燥处理，对干燥后的样品分别在空气与氮气气氛下进行了热处理，并对所得产物进行了 XRD, SEM, TEM 表征。产物的 XRD 图谱如图 6 所示，四个明显的衍射峰分别对应于银立方结构的(111), (200), (220), (311)面，(a)图中所出现的另外几个很弱的小峰可能是样品中所含有杂质的衍射峰。相比于空气气氛，氮气气氛下产物的 XRD 衍射峰有了明显的宽化，这表明氮气气氛下的产物保留了原先溶液中所得到的纳米结构。

空气气氛下焙烧后的产物为灰白色。图 7(a)为空气中焙烧后产物的 SEM 照片，产物呈无序大孔海绵体结构，银粒子有了明显的长大，平均尺寸约为 $3 \mu\text{m}$ 。焙烧过程中，多糖转变为二氧化碳与水蒸气而跑掉，从而留下了大孔骨架结构。样品的比表面积约为 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这与 Walsh 等^[13]报道的结果相类似。氮气气氛下焙烧后的产物为黑色，表明多糖发生了炭化，能谱分析也说明样品中含有大量的碳。同时还发现焙烧后的样品有了明显

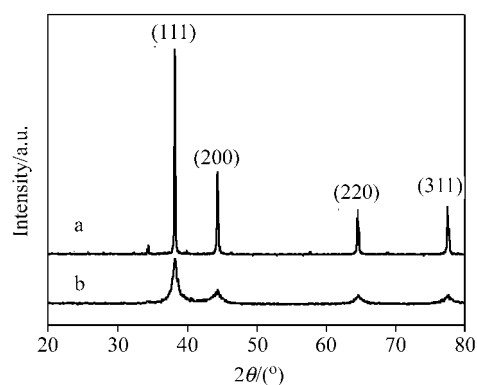


图6 在不同气氛下焙烧后所得样品的 XRD 图谱
a—空气; b—氮气

Figure 6 XRD patterns of as-obtained samples after calcined in different atmosphere

a—Air; b—nitrogen

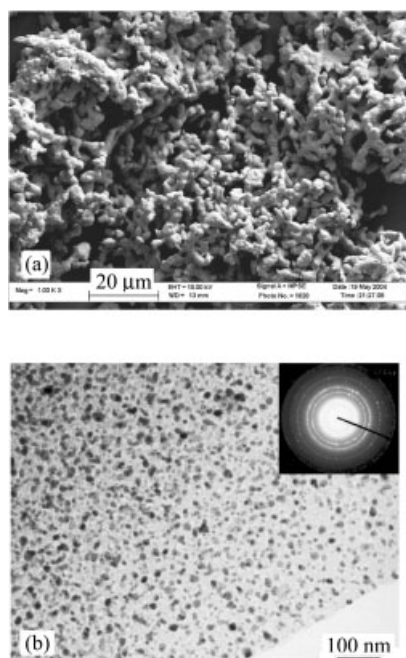


图7 (a) 空气气氛下 500 °C 焙烧后所得样品的 SEM 照片和
(b) 氮气气氛下 500 °C 焙烧后所得样品的 TEM 照片

Figure 7 (a) SEM image of as-obtained sample after calcined at 500 °C in air and (b) TEM image of as-obtained sample after calcined at 500 °C in nitrogen

的膨胀,这是由于多糖炭化过程中,随着 C—C 链的裂解不断地释放出气体小分子所致。图 7(b)为氮气气氛下处理后产物的 TEM 照片,产物中含有大量负载在无定形碳上的银纳米粒子。图中电子衍射照片的五个环分别对应于银立方结构的(111), (200), (220), (311), (331)面。在氮气气氛中多糖发生了炭化,无定形碳能够阻止银纳米粒子的长大^[12],最终得到了银纳米粒子/碳的复合材

料^[19,20]。BET 吸附分析表明,产物的比表面积约为 284.1 m²/g,这主要归因于无定形碳良好的吸附性能。这两类材料在催化、抗菌试剂等领域有着良好的应用前景。此外,这种方法还能够推广到其它的金属,如:金、铂、钯等。

3 结论

本文利用还原性的多糖——葡聚糖与糊精为稳定剂,在不同浓度下制备了银的纳米粒子,发现 AgNO₃ 浓度对纳米粒子的尺寸与粒径分布有较大的影响。此外还对多糖高浓度时所得到的银纳米粒子/多糖复合材料在空气与氮气气氛下进行了热处理,分别得到了银的大孔海绵体与银纳米粒子/碳的复合材料。这种绿色合成方法为金属纳米粒子的合成提供了一条新的途径,并为其工业应用提供了新的机遇。

References

- Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.
- Freeman, R. G.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Bright, R. M.; Davis, J. A.; Guthrie, A. P.; Hommer, M. B.; Jackson, M. A.; Smith, P. C. *Science* **1995**, *267*, 1629.
- Ullman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M. J. *Phys. Chem. B* **1993**, *97*, 12974.
- Suslick, K. S.; Fang, M.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960.
- Poliakoff, M.; Anastas, P. T. *Nature* **2001**, *413*, 257.
- Desimone, J. M. *Science* **2002**, *297*, 799.
- Cross, R. A.; Kalra, B. *Science* **2002**, *297*, 803.
- Raveendran, P.; Fu, J.; Wallen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13940.
- Mucalo, M. R.; Bullen, C. R.; Merilyn, M.-H. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 493.
- He, J.; Kunitake, T.; Nakao, A. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4401.
- He, J.; Kunitake, T.; Nakao, A. *Chem. Commun.* **2004**, 410.
- Walsh, D.; Arcelli, L.; Ikoma, T.; Tanaka, J.; Mann, S. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 386.
- Sun, X.; Li, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 597.
- Yu, D.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13200.
- Kesting, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 663.
- Shim, I.-W.; Choi, S.; Noh, W.-T.; Kwon, J.; Cho, J. Y.; Chae, D.-Y.; Kim, K.-S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 772.
- Shim, I.-W.; Noh, W.-T.; Kwon, J.; Cho, J. Y.; Kim, K.-S.; Kang, D. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 563.
- Park, S.-J.; Jang, Y.-S. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261*, 238.
- Zhang, S.; Fu, R.; Wu, D.; Xu, W.; Ye, Q.; Chen, Z. *Carbon* **2004**, *42*, 3209.

(A0409286 CHENG, B.; FAN, Y. Y.)