一步生长合成具有催化活性的银花状球

孟宪伟，巢云秀，郭帅龙，李郁秀，胡昌义，杨宏伟*，冯清福，李艳琼，崔 浩，陈家林
(稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，昆明贵金属研究所，昆明 650106)

摘 要：通过改变加入硝酸的量在水溶液中一步生长合成银花状球。采用扫描电镜、X 射线衍射、紫外可见吸收光谱对其进行分析表征。结果表明，所制得的银花状球结构由交错的微纳米片构成，且花状球结构的平均直径可在 400 nm~1.5 μm 之间调节。研究发现，加入酸的量对产物的尺寸和形貌有决定性作用并基于此提出其生成机理。对比实验表明，银花状球对对硝基苯酚和硼氢化钠的反应具有催化活性，速率常数为 369.8 $s^{-1}\cdot g^{-1}$。

关键词：纳米材料；银；花状球结构；生长机制；催化活性
中图分类号：O611 **文献标识码：**A **文章编号：**1004-0676(2017)04-0019-05

One-Step Synthesis of Flower-like Silver Sphere with Catalytic Activity

MENG Xianwei, CHAO Yunxiu, GUO Shuailong, LI Yuxiu, HU Changyi,
YANG Hongwei*, FENG Qingfu, LI Yanqiong, CUI Hao, CHEN Jialin
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Flower-like Ag sphere structure was synthesized via a one-step reaction in aqueous solution by changing the amount of nitric acid added, and characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. The results showed that the product was composed of staggered silver nanoplates and the average diameter could be adjusted accurately from 400 nm to 1.5 μm. The amount of nitric acid had crucial effect on the size and morphology of the flower-like Ag sphere structure and accordingly a plausible formation mechanism was proposed. Contrast experiments revealed that flower-like Ag sphere diaplayed catalytic activity in the reaction of p-nitrophenol with sodium borohydride at a rate constant of 369.8 $s^{-1}\cdot g^{-1}$.

Key words: nano material; silver; flower-like sphere structures; growth mechanism; catalytic activity

纳米材料由于具有优异的热、光、电、磁、催化等方面的优异特性而成为近年来材料研究的一个热点[1]。研究表明，纳米银粉的特殊物理化学性质是由它的粒径大小和形貌决定。因此，纳米银形貌和尺寸的可控制备是获得高性能纳米银的关键及后续实际应用的先决条件[2]。

在实际应用中，理想的制备方法要求制备简便、可重复性高且具有可控的尺寸和形貌，但是现有的许多制备方法难以同时满足其中的多个要求[3]。银纳米材料的制备方法主要有气体冷凝法、溅射法、激光高温燃烧法、机械研磨法等[4-5]，但这些方法所需条件一般都比较苛刻，需要在低压惰性气体气氛中或专业的设备内进行。相比之下，液相化学还原法因所需实验条件简单、成本低、节能等优点而成为具有较高的应用价值的制备方法。近年来，对纳米银的形貌控制的实验技术较为成熟，已经可以采用多种方法制

收稿日期：2017-04-19
基金项目：国家自然科学基金(21363011)、云南省面上项目(2013FB094)、云南省院所技术开发专项项目(2013DC033)。
第一作者：孟宪伟：男，硕士研究生，研究方向：银微纳米片的制备研究。E-mail：mxwd163yx@163.com
*通讯作者：杨宏伟，男，副研究员，研究方向：贵金属微纳米材料的研究。E-mail：yhw@ipm.com.cn

备各种形貌的银粉，如球形、棒状、立方形、八面体、三角形、片状、针状、三维微纳米级银花状球等[4-9]。譬如，何辉等[6]在水浴加热(100℃)条件下通过聚乙烯吡咯烷酮还原硝酸银制得微纳米结构的银花状球。吴会杰等[7]用抗坏血酸还原含柠檬酸的硝酸银水溶液，反应 2 h 后同样得到银花状球。然而，上述合成方法有些需要加热，有些需要对反应溶液的 pH 值进行准确调控，有些反应周期相对较长。因此，探索反应条件温和、操作简单快速的多维银微纳米材料的制备方法至今仍是一个重要的挑战。

本文以柠檬酸($C_6H_8O_7·H_2O$)作为保护剂，采用硫酸亚铁($FeSO_4$)还原，硝酸为形貌调节剂，在水溶液中反应，制备不同尺寸结构的银花状球。通过对加入硝酸的量等试验条件进行探索，进而提出其反应机理，以期开发一种具有催化活性的银花状球批量化制备技术。

1 实验

1.1 制备程序

将 0.5 g $AgNO_3$ 和 0.1 mL 市售分析纯 HNO_3 溶于 75 mL 水中，配制成 Ag^+溶液(无色)。

将 1.5 g $FeSO_4·7H_2O$ 和 0.2 g $C_6H_8O_7·H_2O$ 溶于 25 mL 水中，配制成蓝绿色还原液。

在室温条件下，将 Ag^+ 溶液加入到还原液中，混合溶液开始慢慢变浅灰色；持续搅拌 20 min，溶液逐渐颜色加深，变为土黄色；搅拌停止后，上层浅黄色溶液，银粉自然沉降；用去离子水和乙醇洗涤沉淀，离心分离得到产物。

1.2 仪器及设备

X 射线衍射分析仪(Rigaku，Ultima IV X 型 XRD)：使用 Cu K_α (40 kV，20 mA)检测产物的晶相结构。

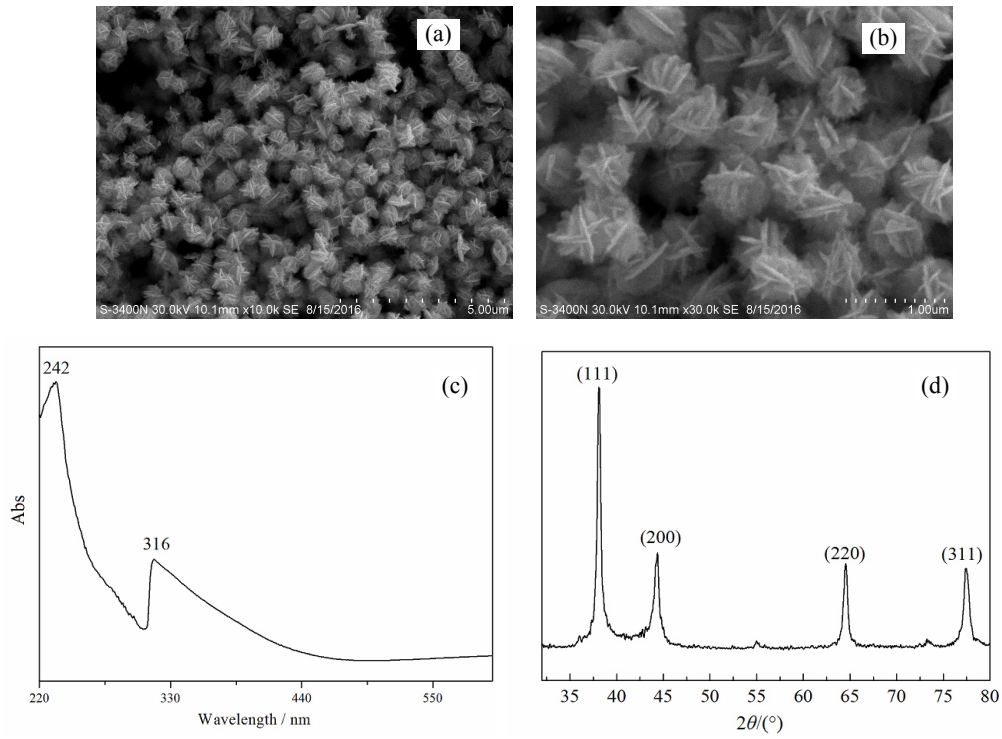
紫外-可见吸收光谱仪(Hitachi，U-3310 型 UV-Vis)：用于测定对硝基苯酚催化加氢反应过程和溶液浓度的变化情况。

扫描电子显微镜(Tescan S3400N 型 SEM)：用于观测产物的微观形貌及尺寸。

2 结果与讨论

2.1 HNO_3 加入量对产物形貌和尺寸的影响

图 1 是加入 0.1 mL HNO_3 时所得产物对应的 SEM 图、紫外可见吸收光谱图和 XRD 图。



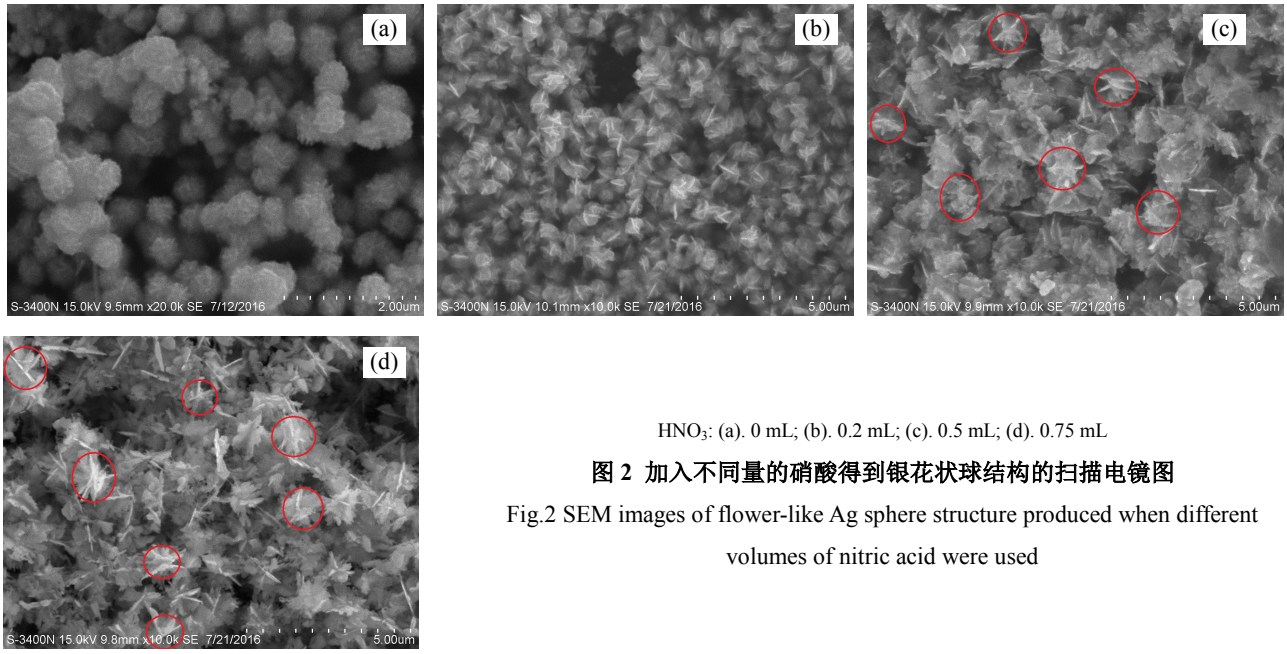
(a). 扫描电镜图-5 μm (SEM image-5 μm); (b). 扫描电镜图-1 μm(SEM image-1 μm); (c). 紫外可见吸收光谱图(UV-Vis spectrum); (d). XRD 图

图 1 硝酸加入量为 0.1 mL 所得产物的图谱表征

Fig.1 Images and spectra of the product prepared using 0.1 mL HNO_3

由图 1(a)产物在低倍数下的 SEM 图可见，产物形貌在大范围内相同，单个颗粒直径约为 0.6 μm。从高倍率的 SEM(图 1(b))中看出，产物是由很多交错的纳米片组成的花状球，每个纳米片厚约 30 nm。图 1(c)为制备的花状球超声分散到去离子水中测得的紫外可见光谱图，可以看出，在 242 nm 和 316 nm 处有明显的紫外可见吸收峰出现，该吸收峰归属于自组装银花状球纳米片的面外四级共振[10-12]。产物的 X 射线粉末衍射结果如图 1(d)所示，各衍射峰与面心立方结构银晶体标准图谱(JCPDS NO. 04-0783)完全吻合且所有衍射峰都比较尖锐，表明产物的结晶度较高。

为了研究加入酸的量对产物形貌和尺寸的影响，在其他条件不变的情况下，加入不同剂量的硝酸，得到不同银花状球产物，其扫描电镜图像如图 2 所示，粒径变化趋势如图 3 所示。



HNO_3: (a). 0 mL; (b). 0.2 mL; (c). 0.5 mL; (d). 0.75 mL

图 2　加入不同量的硝酸得到银花状球结构的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of flower-like Ag sphere structure produced when different volumes of nitric acid were used

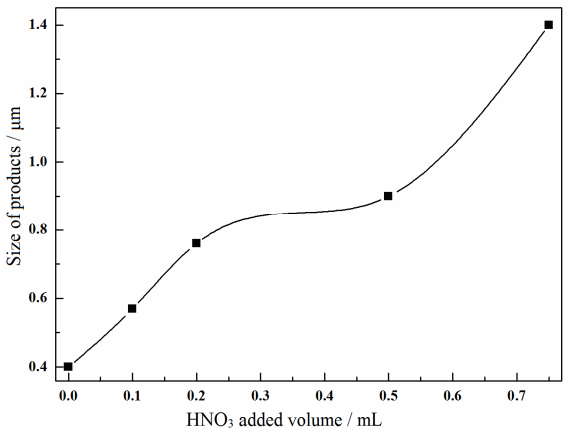


图 3　加入的硝酸的量对产物粒径的影响

Fig.3 The effect of the volume of nitric acid on the size of the product

从图 2 可以看出，当 HNO_3 为 0 mL 时，产物呈现花球状，粒径平均约为 400 nm，组成银花状球纳米片厚度约为 15 nm。随着 HNO_3 量依次增大，粒径逐渐从 400 nm 增到 1.5 μm (图 3)，而组成银花状球的纳米片厚度变化则较小(在 15~30 nm 间变化)，但是产物形貌从标准的银花状球逐渐变为不规则片组成的微米银球结构。这一结果表明反应时加入的硝酸的量是对银颗粒形貌和尺寸产生影响的关键因素。

2.2　银花状球形成机理分析

本实验中银粉的合成反应方程式如下：

$$C_6H_8O_7 \rightleftharpoons C_6H_5O_7^{3-} + 3H^+ \quad (1)$$

$$xAg^+ + C_6H_8O_7 \rightleftharpoons [Ag_x(C_6H_8O_7)]^{x+} \quad (2)$$

$$Ag^+ + Fe^{2+} = Ag + Fe^{3+} \quad (3)$$

在反应过程中，柠檬酸可与银粒子形成螯合物，如式(2)所示。这时候溶液中 Ag^+的浓度由配位平衡决定。之后，游离的 Ag^+被硫酸亚铁还原。还原出来的银沉积在(111)面逐渐生长成纳米片，然后纳米银片通过自组装形成交错的银花状球结构。据此提出纳米片组成的银花状球结构的可能形成机理，如图 4 所示。

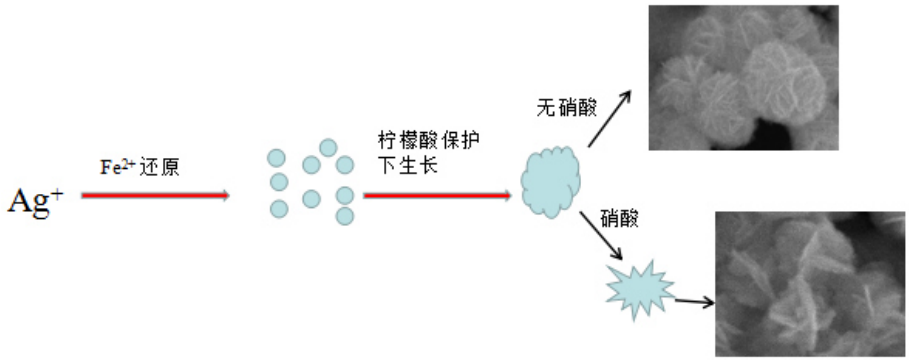


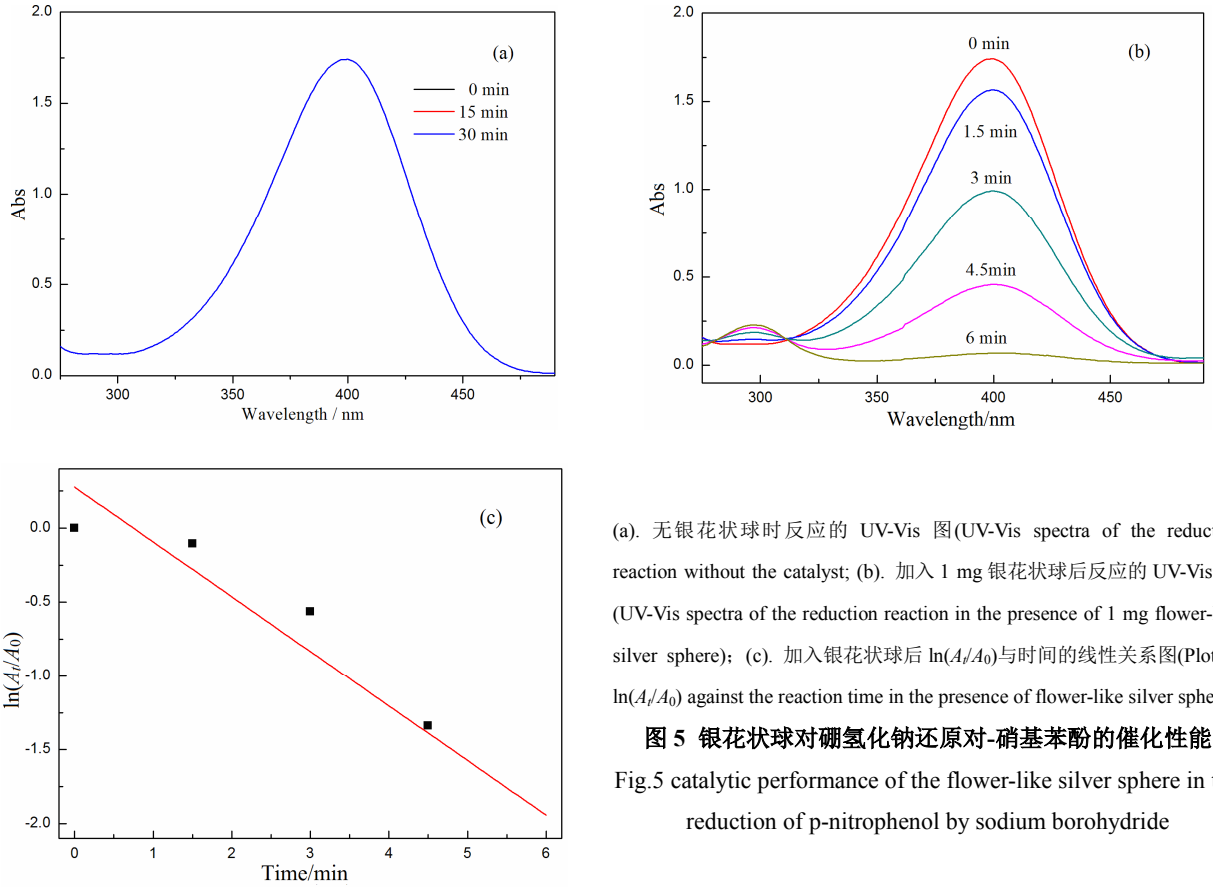
图 4 具有可变粒径银花状球形成示意图

Fig.4 Schematic illustration of the formation procedure of flower-like Ag sphere structure with controllable size

结合图 4 探讨硝酸银的量对银花状球结构形成过程的影响：在反应初期，柠檬酸和银离子形成螯合物，然后硫酸亚铁和银离子发生还原反应生成大量银原子。柠檬酸根可以吸附在(111)面[13]，使得还原出来的银沉积在(111)面逐渐生长成纳米片。生成的纳米片由于面外四级共振，界面能高不稳定而自组装形成银花状球[7]。随着 HNO_3 的加入，H^+的量增大，根据勒夏特列原理式，反应方程式(1)向左移动，溶液中柠檬酸根离子减少，吸附在银(111)面柠檬酸根量也相应减少，阻碍银原子在(111)面沉积驱动力减小，使最终纳米银片片径增大，导致银花状球结构球径相应变大。硝酸和柠檬酸为形貌调节剂，硝酸可以溶解生成的银。随着硝酸量的增加，从银片边缘开始溶解；而柠檬酸根可吸附在(111)面[13]，阻碍硝酸的侵蚀，因此最终生成不规则形状结构的银片组成的银花状球。

2.3 银花状球催化性能

图 5 为银花状球对硼氢化钠还原对-硝基苯酚反应的催化性能。



(a). 无银花状球时反应的 UV-Vis 图(UV-Vis spectra of the reduction reaction without the catalyst; (b). 加入 1 mg 银花状球后反应的 UV-Vis 图(UV-Vis spectra of the reduction reaction in the presence of 1 mg flower-like silver sphere)；(c). 加入银花状球后 $\ln(A_t/A_0)$与时间的线性关系图(Plot of $\ln(A_t/A_0)$ against the reaction time in the presence of flower-like silver sphere)

图 5 银花状球对硼氢化钠还原对-硝基苯酚的催化性能

Fig.5 catalytic performance of the flower-like silver sphere in the reduction of p-nitrophenol by sodium borohydride

由图 5(a)可见，当反应溶液中未添加银花状球时，30 min 内 400 nm 处归属于硝基的特征吸收峰没有下降，而且 295 nm 处也没有明显的归属于氨基的特征吸收峰出现，溶液的黄色没有明显改变，表明反应几乎没有进行。加入 1 mg 未添加硝酸制备所得银花状球后，由反应溶液的 UV-Vis 变化图(图 5(b))中可以发现，在 295 nm 处有氨基的特征吸收峰出现并随着时间的增长逐渐增强，而 400 nm 处的硝基特征吸收峰则随时间的变化持续下降，6 min 后硝基特征吸收峰消失，表明硝基全部转化为氨基。因为对硝基苯酚的吸收峰强度正比于反应溶液的浓度，即 $A_t/A_0=C_t/C_0$，而反应速率常数可从 $\ln(A_t/A_0)$与反应时间组成的直线的斜率获得，如图 5(c)所示。计算得到银花状球在对硝基苯酚加氢还原反应中的催化反应速率常数为 369.8 $s^{-1}\cdot g^{-1}$。表明该银花状球对对硝基苯酚有较好的催化性能。

3　结论

1) 以硫酸亚铁为还原剂，在室温下于水溶液中通过调节硝酸的量获得不同粒径结构的银花状球的合成方法。反应过程中加入硝酸中的氢离子变化可改变柠檬酸根的量，从而改变吸附在银(111)面的柠檬酸量，最终得到不同尺寸的纳米银片，而纳米银片由于面外四级共振，界面能高不稳定而形成银花状球结构。本制备方法具有操作简便、反应时间短、可重复高且具有可控的尺寸和形貌的优点，可用于实际应用中的批量化生产。

2) 当硝酸添加量为 0 mL 时所得银花状球对硼氢化钠还原对-硝基苯酚有较好的催化作用，其催化反应速率常数可达 369.8 $s^{-1}\cdot g^{-1}$。

参考文献：

[1] 司民真, 武荣国, 张鹏翔. 负电性纳米银的制备及性质研究[J]. 化学物理学报, 2001, 14(4): 465.
SI M Z, WU R G, ZHANG P X. Preparation and property of a negatively charged colloidal nano-silver[J]. Chinese journal of chemical physics, 2001, 14(4): 465.

[2] 高雯雯, 兰新哲, 宋永辉, 等. 化学法制备形状可控纳米银的研究进展[J]. 贵金属, 2009, 30(2): 64.
GAO W W, LAN X Z, SONG Y H, et al. Research and development in preparation of shape-controlled silver nanoparticles by chemical methods[J]. Precious Metals, 2009, 30(2): 64.

[3] LIU X X, LI L L, YANG Y D, et al. One-step growth of triangular silver nanoplates with predictable sizes on a large scale nanoscale[J]. Nanoscale, 2014, 6(9): 4513.

[4] WILEY B J M, SUN Y G, MAYERS B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver[J]. Chemistry, 2006, 11(2): 454.

[5] 张波, 赵爱武, 王大朋, 等. 花状银微纳米结构的合成及SERS 性质[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(8): 1491.
ZHANG B, ZHAO A W, WANG D P, et al. Synthesis and SERS properties of flowerlike Ag micro-nano structures [J]. Chemical journal of Chinese universities, 2010, 31(8): 1491.

[6] 何辉, 周家霆, 董红建, 等. PVP 还原制备花朵状银纳米颗粒[J]. 黄金, 2013, 34(1): 5.
HE H, ZHOU J T, DONG H J, et al. Synthesis of flower-like silver nanoparticles by polyvinyl pyrrolidone (PVP) reduction[J]. Gold, 2013, 34(1): 5.

[7] 吴会杰, 张进, 李元, 等. 室温水溶液法制备银花状球及其光学特性[J]. 材料导报, 2014(s1): 36.
WU H J, ZHANG J, LI Y, et al. Synthesis of Ag flower-like spheres in aqueous solution at room temperature and their optical properties[J]. Materials review, 2014(s1): 36.

[8] DESMONDA C, TAI Y A. Synthesis of flower-like silver nanoparticles for SERS application[J]. International conference on enabling science & nanotechnology, 2010, 65(11/12): 1.

[9] 孟宪伟, 毛永云, 杨宇雯, 等. 银纳米线晶种诱导法合成超长银纳米线及其分析表征[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 19.
MENG X W, MAO Y Y, YANG Y W, et al. Synthesis of ultra-long silver nanowires by SNS-directed method and their characterization[J]. Precious metals, 2017, 38(2): 19.

[10] 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.

[11] ORTSGIL G, NATTE K, ÖSTERLE W. Multi-parametric reference nanomaterials fortoxicology: state of the art, future challenges andpotential candidates[J]. Rsc advances, 2013, 3(40): 18202

[12] JIN M S, KUANG Q, HAN X G, et al. Liquid-liquid interface assisted synthesis of size- and thickness-controlled Ag nanoplates[J]. Journal of solid state chemistry, 2010, 183(6): 1354.

[13] ZHANG Q, LI N, GOEBL J, et al. A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: is citrate a “magic” reagent[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(46): 18931.