

用苦瓜提取液还原制备纳米银的研究

孙和远, 王小菊, 陈 茜, 王志国, 刘祝兰, 王 琪*

(南京林业大学 轻工与食品学院, 南京 210037)

摘要: 分别以中国种和印度种苦瓜的提取液为还原剂、硝酸银为前驱体制备纳米银颗粒, 并采用紫外可见光谱(UV-Vis)、红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、和透射电镜(TEM)进行表征。结果表明, 当硝酸银浓度为 10 mmol/L 时, 制备得到平均粒径最小为 8.72 和 7.46 nm 的球形纳米银颗粒。制备反应机理为类黄酮作为还原剂, 通过失去 H^+ 由烯醇结构变为醌型结构来还原 Ag^+ 获得 Ag^0 , 蛋白质及其它三萜类化合物起保护剂作用。苦瓜提取液种类对纳米银的粒径、形貌、分散性及均匀性等总体影响不大。

关键词: 纳米银; 植物提取液; 制备; 形貌表征; 反应机理

中图分类号: TB31; TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)04-0015-06

Study on Preparation of Nano-silver by Reduction of Momordica Charantia Extracts

SUN He-yuan, WANG Xiao-ju, CHEN Xi, WANG Zhi-guo, LIU Zhu-lan, WANG Qi*

(College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Nano-silver particles were prepared with Chinese and Indian momordica charantia extracts as the reducing agent and silver nitrate as the precursor. Their properties were characterized by UV-Vis, FTIR, XRD and TEM. When the concentration of silver nitrate is 10 mmol/L, the prepared spherical nano-silver particles have the smallest average particle size of 7.46 and 8.72 nm for the two types of reducing agents, respectively. Flavonoids, proteins and other tricholasts in the momordica charantia extracts were used as reducing agents and protective agents during the reaction process. The reaction mechanism was that flavonoids were reduced by losing H^+ from anoleol structure to a pyridine-type structure to reduce Ag^+ . The type of momordica charantia extracts has little effect on size, morphology, dispersion and uniformity of nano-silver particles.

Key words: nano-silver; plant extract; preparation; morphology characterization; reaction mechanism

随着柔性电子技术迅速发展, 印刷电子技术由于其低成本、高精度、低排放, 且可实现大幅面制造等特点, 受到广泛关注^[1]。印刷电子技术以导电油墨为媒介, 通过喷墨印刷直接在承印物表面印刷连续的线路甚至整个电路板。作为印刷电子技术的核心, 导电油墨的导电性、功能性、环保性及低成本性的研发具有深远意义^[2]。导电油墨一般由溶剂、添加剂和导电组分构成, 其中决定导电油墨性能的

导电组分主要分 3 类: 碳材料、金属纳米颗粒、有机高分子材料^[3-4]。金属纳米颗粒由于具有小尺寸效应, 即比表面积大、比表面能高的特点, 展现出不同于块状材料的热学性能, 其导电性能更好、熔化耗能更低、反应过程更加稳定。金、银、铜、铁、镍、铝、锡等都曾经被尝试用作导电油墨中的纳米材料, 由于纳米银具有稳定的化学性能、优异的导电性能、可靠的粒径可控性等, 以小粒径纳米银为

收稿日期: 2020-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(31870565)

第一作者: 孙和远, 男, 本科生, 研究方向: 功能性印刷材料。E-mail: 295275594@qq.com

*通讯作者: 王 琪, 女, 博士, 副教授, 研究方向: 印刷质量控制、印刷与包装防伪等。E-mail: wangqi@njfu.edu.cn

导电材料的导电油墨烧结温度低、比表面积大、电阻率低、对设备要求低损耗少,避免出现纳米金属导电油墨常见问题,因而小粒径纳米银粒子的制备是当今印刷电子领域的研究热点^[5]。

纳米银的制备方法主要分为物理法、化学法和生物法。物理方法是将块状金属银通过激光烧蚀法、机械粉碎法、热蒸发法、等离子蒸发法等^[6-7]转化成纳米银颗粒(AgNPs)。化学法包括液相还原法、多元醇法、电化学法、水热法、超声化学法等^[8]。相较于物理方法,化学法制备纳米银颗粒生产成本低、制备过程简单且易于操控,是当前制备纳米银颗粒的主要方法^[9-10],但制备过程中使用的还原剂如肼、氨、二甲基甲酰胺和硼氢化钠等存在毒性,对环境和生物构成潜在风险。生物还原法通常以具有一定还原性的植物提取物还原银离子从而得到尺寸和形貌受控的纳米银单质,植物成分同时充当还原剂和稳定剂,过程中不采用任何表面活性剂、保护剂和交联剂等,绿色环保,在反应提高安全性的同时节约成本。生物法制备银纳米颗粒无论从技术发展还是应用研究方面,都符合绿色化学和工业发展要求,是一种生态友好的纳米银制备方法。相关研究中通常以具有强抗氧化性能的植物提取物为还原剂和保护剂制备纳米银,如山竹叶提取物、黑种草叶提取物和绿茶提取物等^[11-13]。Minakshi等^[14]以苦瓜提取液为还原剂制备平均粒径为16 nm的球形纳米银颗粒,是一种绿色和环境友好的纳米银合成法。

本文采用生物还原法,以苦瓜提取液为还原剂、硝酸银为反应前驱体制备纳米银颗粒并进行表征。研究不同品种(印度种和中国种)苦瓜的提取液对纳米银颗粒制备的影响,探究制备纳米银颗粒的最佳条件,探索制备反应机理。

1 实验

1.1 试剂与仪器

新鲜中国种苦瓜、印度种苦瓜(南京市玄武区农贸市场);硝酸银($\omega(\text{AgNO}_3) > 99.9\%$,天津天感光材料有限公司)、无水乙醇(分析纯,南京化学试剂股份有限公司);Whatman1号滤纸(必泰生物);实验用水为去离子水。

制备使用的主要设备包括高速离心机(TGL-18 MS,上海卢湘仪公司);超声波清洗机(SB-5200 DTD,宁波新芝生物科技股份有限公司)。用于分析表征的设备包括紫外/可见/近红外分光光度计(美国

PE公司Lambda型);组合型多功能水平X射线衍射仪(XRD,日本Rigaku公司Ultima IV型);透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社JEM-1400型);红外光谱仪(FTIR,德国布鲁克公司VERTEX 80V型)。

1.2 纳米银的制备

取新鲜中国种和印度种苦瓜各50 g,清洗后干燥,去瓤,放入300 mL乙醇-去离子水(1:1)混合液中打成匀浆。在恒温水浴锅中50℃恒温回流加热20 min,真空抽滤,所得2种苦瓜提取液滤液在4℃冷藏备用。

在室温下,将浓度为7.5、10、12.5和15 mmol/L的硝酸银溶液分别逐滴加入100 mL中国种(标记为A)和印度种(标记为B)苦瓜提取液中(编号依次为A1、A2、A3、A4和B1、B2、B3、B4),边滴加边搅拌,约10 min后反应溶液由绿色变为橙黄色和棕色,将溶液在37℃保温反应24 h。

取出反应液,在25℃以12000 r/min转速离心30 min,取下层沉淀。将沉淀物分散在去离子水中以8000 r/min转速离心30 min,清洗3次,消除游离体,保证纳米银颗粒的纯度和稳定性。冷冻干燥,得到对应编号的纳米银粉末。

1.3 纳米银的表征

1) 紫外可见(UV-Vis)吸收光谱。将8种纳米银粉末分别分散到去离子水中得到0.1 mol/L的样品溶液,以去离子水为空白组,在350~800 nm波长范围测其紫外可见吸收光谱。

2) X射线衍射(XRD)。选取 AgNO_3 浓度为10 mmol/L时分别与2种苦瓜提取液反应制得的纳米银粉末,测定XRD谱,并与JCPDS图谱(JCPDS-#04-0783)对比。设置工作电压40 kV,电流30 mA,采用Cu靶,射线采用 $K\alpha$ 射线($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$),扫描速度 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。

3) 傅里叶红外光谱(FTIR)。取苦瓜提取物及 AgNO_3 浓度为10 mmol/L时制得的纳米银粉末,与溴化钾(KBr)按1:100的比例混合均匀后进行压片,测定傅里叶红外光谱。扫描波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

4) 透射电镜(TEM)。将浓度为10 mmol/L时 AgNO_3 与2种苦瓜提取液制得的纳米银粉末分散到去离子水中得到0.1 mol/L的样品溶液,滴加于附有支持膜的电镜铜网表面,防尘干燥,干燥后使用透射电子显微镜观察纳米银颗粒形貌、粒径、分散情况等。

2 结果与讨论

2.1 前驱体浓度对产物的影响

图1为2种苦瓜提取液制得的纳米银颗粒溶液的紫外可见光光谱。样品A2的吸收峰为407 nm，而B2的吸收峰位置为414 nm，与Minakshi等^[14]报道的球形纳米银粒子表面吸收峰位置近似，表明两种苦瓜提取液制备产物均为球形纳米银颗粒。根据光谱图可知，当硝酸银浓度由7.5 mmol/L增加到10 mmol/L时，纳米银颗粒的共振峰蓝移，但浓度继续增大时，共振峰红移。根据Rycenga等^[15]的研

究，球形纳米银的共振峰位置蓝移程度越强，粒径越小，相反的，红移则表明粒径增加。由图1可知，采用2种苦瓜提取液制备纳米银颗粒时均在硝酸银浓度为10 mmol/L时纳米银共振峰蓝移效果最强，故本实验中制备粒径最小纳米银颗粒的硝酸银浓度为10 mmol/L。当前驱体硝酸银浓度较高时，反应速率快，纳米银成核速度增加，苦瓜提取液中活性物质无法及时包裹纳米银晶核，导致纳米晶团聚，粒径变大，吸收峰红移；而前驱体浓度较低时，反应速率慢，纳米银成核速率低于晶核生长速率，导致生长过度，粒径变大，吸收峰红移。

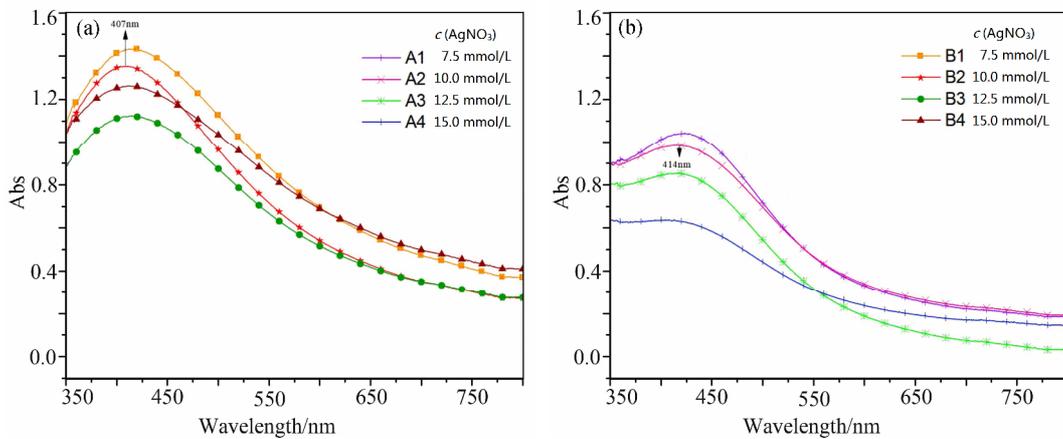


图1 中国种(a)及印度种(b)苦瓜提取液制备的纳米银颗粒的紫外可见光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of AgNPs obtained by Chinese (a) and Indian (b) momordica charantia extracts

2.2 晶体类别及晶格结构

图2为AgNO₃浓度为10 mmol/L时分别与2种苦瓜提取液反应制备的纳米银XRD图谱。两幅XRD图中均有4个衍射峰，峰形尖锐，表明产物具

有良好的晶格结构。与标准图谱(JCPDS-#04-0783)对比发现，4个峰分别对应纳米银的(111)、(200)、(220)、(311)晶面^[16]，证明反应产物确为纳米银颗粒，且晶相为面心立方结构(face-centered cubic, fcc)。

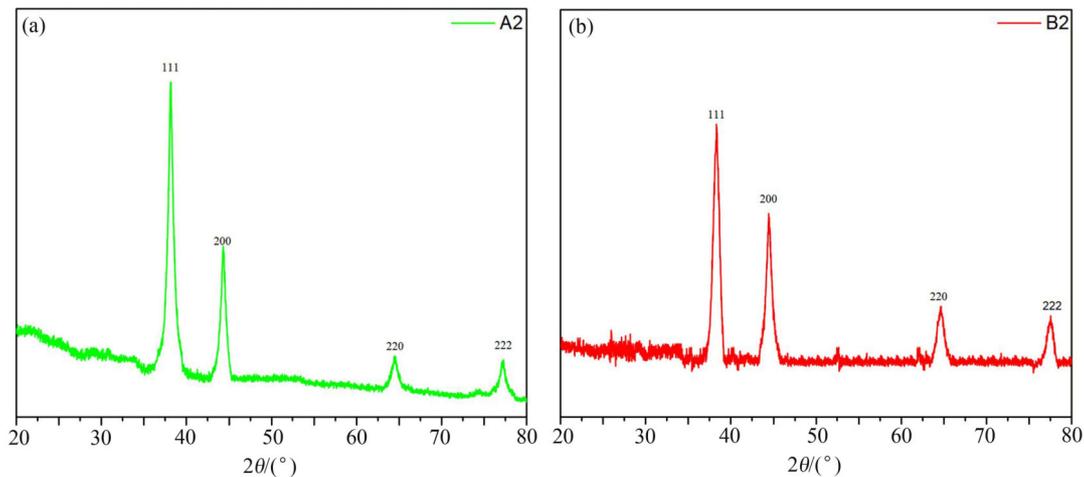


图2 中国种(a)及印度种(b)苦瓜提取液制备的纳米银的XRD图谱($c(\text{AgNO}_3)=10 \text{ mmol/L}$)

Fig.2 XRD patterns of AgNPs obtained by Chinese (a) and Indian (b) momordica charantia extracts ($c(\text{AgNO}_3)=10 \text{ mmol/L}$)

2.3 纳米银形貌

根据图 1 和图 2 可知所得产物为无其他杂质的高纯度纳米银,并可确定样品 A2 和样品 B2 的粒径

最小。为了进一步表征制得纳米银的形貌,选取样品 A2 和样品 B2 进行粒径测量,结果如图 3 所示。

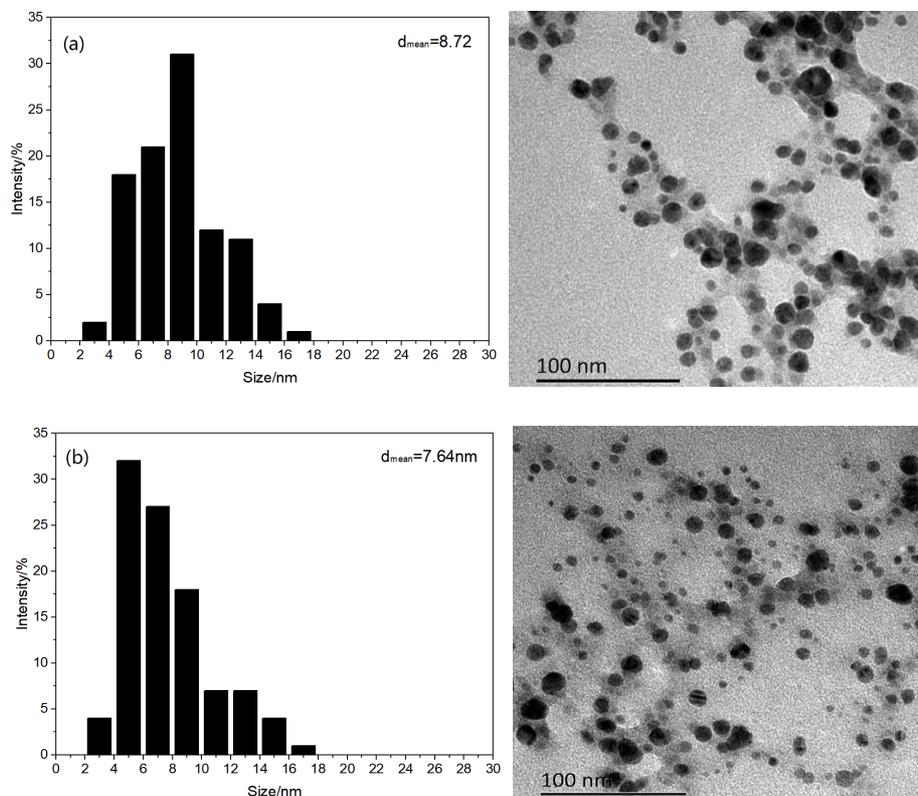


图 3 中国种(a)和印度种(b)苦瓜提取液制备纳米银粒子的 TEM 图像及粒径统计

Fig.3 TEM images and particle size statistics of AgNPs prepared from Chinese (a) and Indian (b) momordica charantia extracts

由图 3(a)可知,样品 A2 纳米银颗粒分布在 4~14 nm,有 70%的纳米银颗粒分布在 4~10 nm,通过计算可得样品 A2 的平均粒径为 8.72 nm,形貌为球形,分散性较好,有轻微团聚现象。由图 3(b)可知,样品 B2 纳米银颗粒集中分布在 4~10 nm,粒径在 10 nm 以内的纳米银颗粒占 81%,通过计算可得样品 B2 的平均粒径为 7.64 nm,形貌为球形,分散性良好,无明显团聚现象。印度种苦瓜提取液制得的纳米银粒径分布更加均匀,且分散性更好。

2.4 反应官能团识别及反应机理分析

为确定苦瓜提取液的有效成分,检测 2 种苦瓜提取液、样品 A2 及样品 B2 在 400~4000 cm^{-1} 范围内的傅里叶红外光谱,如图 4 所示。

2 种苦瓜提取液的红外光谱图对比发现两者成分近似,故两种苦瓜提取液与前驱体 AgNO_3 反应生成纳米银的反应原理相同。根据图 4(b)中国种苦瓜提取液及样品 A2 的红外光谱图,3600~3000 cm^{-1} 处的

强宽峰代表 N-H、O-H、酚羟基的伸缩振动,3432 cm^{-1} 处的强峰证明苦瓜提取液中存在苯酚分子间羟基,而在制备纳米银颗粒时,该峰转移到 3430 cm^{-1} 。苦瓜提取液中于 2925 cm^{-1} 处检测到-C-H 伸缩振动,在纳米银的形成过程中转移到 2919 cm^{-1} 。反应液和提取液中均检测到 1631 cm^{-1} 处的峰,表示胺或者蛋白质酰胺键的伸缩振动,在 1384 cm^{-1} 处检测到的振动峰则表示硝酸根的伸缩振动。1047 cm^{-1} 处的峰显示苦瓜提取液中胺的-C-O 拉伸振动,该振动在银纳米颗粒形成过程中转移到 1052 cm^{-1} 。611 cm^{-1} 处的峰对应 C-Cl 键,是由于水和碳的相互作用而出现的。545 cm^{-1} 处的峰是生物分子银-配体拉伸相互作用的特征峰^[17]。以上特征峰说明苦瓜提取液中含有活性物质,例如类黄酮、氨基酸、三萜等。由于-O-H 参与 Ag^+ 还原为 Ag^0 的过程,吸收带从 3435 cm^{-1} 变化为 3430 cm^{-1} ,证明类黄酮(多酚)是起主要还原作用的物质。此外,芳香胺基团的峰值的变化意味

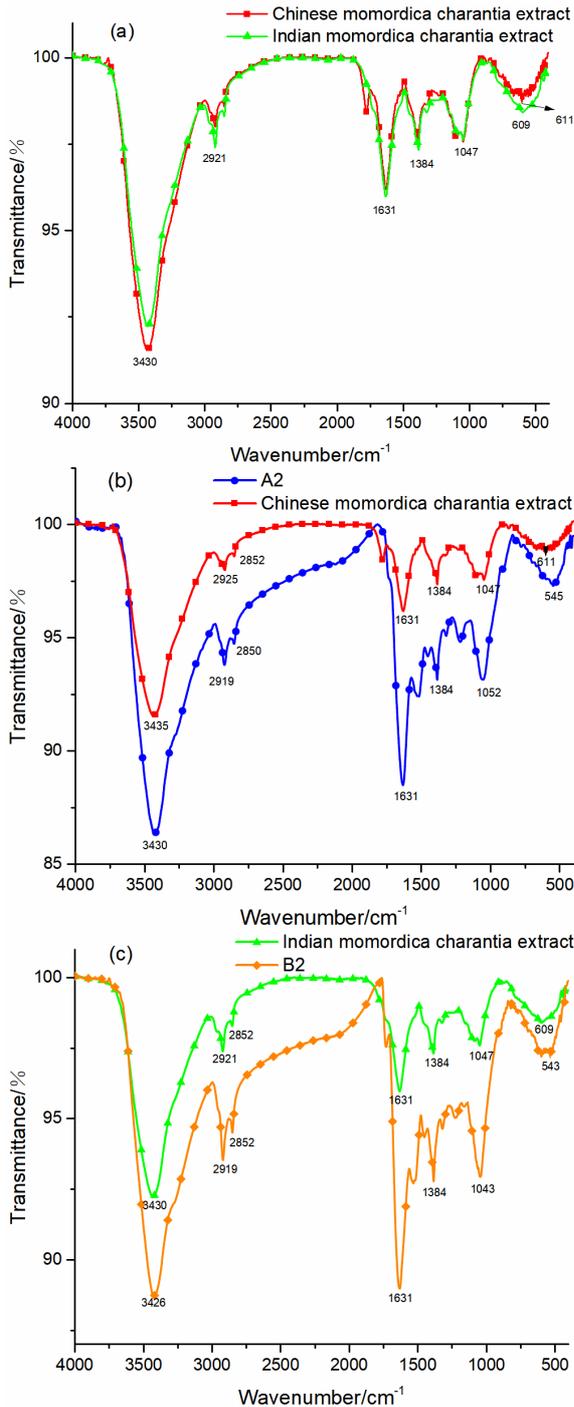


图 4 中印苦瓜提取液(a)及纳米银溶液 A2(b)、B2(c)的红外光谱图

Fig.4 FTIR images of both Chinese and Indian momordica charantia extracts (a), sample A2 (b) and B2 (c)

着氨基酸部分的-COOH 转移,这是蛋白质生物分子的一部分,有稳定和防团聚的作用。综上,傅里叶红外光谱图说明苦瓜提取液制备纳米银的反应中,类黄酮是还原剂,蛋白质是保护剂。

根据红外光谱图显示的特征峰,苦瓜提取物中

的植物成分包括类黄酮、皂苷、凝集素、蛋白质、类固醇、三萜、酚类化合物和生物碱^[18]。反应前后体系中苯酚含量明显减少,表明类黄酮在反应中是还原剂,且该反应体系中还原剂是过量的,反应充分。根据 Minakshi 等^[14]的研究,Ag⁰/Ag⁺的标准还原电位为 0.80 V,而酚/醌、醛/醇和蛋白质体系的标准还原电位小于 0.80 V,说明酚和醇在苦瓜提取液制备纳米银反应中是发挥强还原性的基团。反应中,类黄酮由烯醇结构转换为醌型结构失去 2 个 H⁺,将 2 个 Ag⁺还原成 Ag⁰,如图 5 所示。

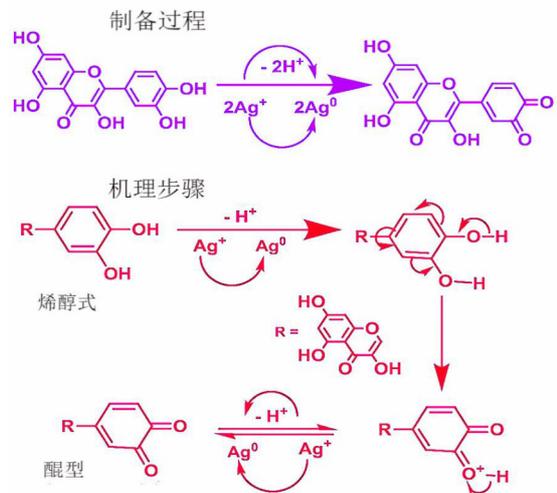


图 5 反应机理示意图

Fig.5 Mechanistic details of reduction process

此外,苦瓜提取液中的其他成分,如蛋白质、三萜和次级代谢物,有助于纳米银颗粒的形成,而且通过自身分裂包覆纳米银颗粒从而阻止纳米银团聚。这主要是因为蛋白质对于金属粒子有很强的吸附亲和力,通过自身分裂,蛋白质的羧酸基团得以包覆于纳米银颗粒表面形成蛋白质层而起到表面活性剂的作用,大大加强了纳米银的稳定性,有效阻止了纳米银的二次生长和团聚。所以,2 种苦瓜提取液制备纳米银的粒径、分散性及均匀性存在的差异归因于蛋白质、三萜化合物等保护剂含量不同,而且,利用两种苦瓜提取液制备纳米银颗粒的效果基本一致,故苦瓜种类对该实验的影响可忽略不计。

3 结论

1) 分别以中国种和印度种 2 种苦瓜提取液为还原剂、硝酸银为前驱体、乙醇-去离子水混合溶液

为溶剂制备得到分布均匀、分散稳定的球形纳米银,其晶格结构为面心立方(fcc)。

2) 当前驱体 AgNO_3 浓度为 10 mmol/L 时, 纳米银颗粒的紫外可见光谱中吸收峰蓝移程度最大, 波长最小, 其粒径最小(2 种苦瓜提取液所得纳米颗粒平均粒径分别为 8.62 和 7.46 nm), 前驱体浓度 10 mmol/L 是利用苦瓜提取液制备纳米银的最佳反应浓度。

3) 机理分析认为, 苦瓜提取液中的类黄酮在反应中起还原剂作用, 通过失去 H^+ 来还原 Ag^+ 得到 Ag^0 , 自身由烯醇结构变为醌型结构。而蛋白质、三萜类化合物等物质起到保护剂和分散剂的作用。2 种苦瓜提取液中蛋白质、三萜化合物等保护剂含量不同导致制备的纳米银的粒径、分散性及均匀性存在细微差异, 可忽略不计。

参考文献:

- [1] BLAYO A, PINEAUX B. Printing processes and their potential for RFID printing[C]//Proceedings of the 2005 Joint Conference on Smart Objects and Ambient Intelligence, 2005: 27-30.
- [2] 杨宇. 纸基纳米银喷墨导电油墨的制备及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
YANG Y. Preparation and performance study of paper-based nano silver ink-jet conductive ink[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [3] 辛智青, 王思, 李凤煜, 等. 纳米粒子的制备及其在打印印刷领域的应用[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(6): 677-686.
XIN Z Q, WANG S, LI F Y, et al. The preparation of nanoparticles and their applications in ink-jetting and printing fields[J]. Scientia Sinica (Chimica), 2013, 43(6): 677-686.
- [4] MOISALA A, NASIBULIN A G, KAUPPINEN E I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes-A review[J]. Cheminform, 2004, 35(3): 3011-3035.
- [5] 刘锦涛, 马运柱, 刘文胜, 等. 多形貌纳米银粒子的制备工艺研究[J]. 功能材料, 2018, 49(7): 7197-7203.
LIU J T, MA Y Z, LIU W S, et al. Preparation of silver nanoparticles with multiform morphologies[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(7): 7197-7203.
- [6] 王小菊, 王琪, 于艺铭, 等. 纳米银导电油墨的制备及性能研究[J]. 贵金属, 2019, 40(2): 45-49.
WANG X J, WANG Q, YU Y M, et al. Preparation and printing performance of nano-silver conductive ink[J]. Precious Metals, 2019, 40(2): 45-49.
- [7] ISHIZU K, FURUKAWA T, YAMADA H. Silver nanoparticles dispersed within amphiphilic star-block copolymers as templates for plasmon band materials[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(12): 2853-2860.
- [8] LI Z H, ZHANG M, CHENG D, et al. Preparation of silver nano-particles immobilized onto chitin nanocrystals and their application to cellulose paper for imparting antimicrobial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 834-840.
- [9] DONG X Y, JI X H, JING J. Synthesis of triangular silver nanoprisms by stepwise reduction of sodium borohydride and trisodium citrate[J]. The Journal of Physical Chemistry, C: Nanomaterials and Interfaces, 2010, 114(5): 2070-2074.
- [10] 李艳玲, 冀克俭, 刘霞, 等. 纳米银粉的水热 LSS 法制备与表征[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 9-13.
LI Y L, JI K J, LIU X, et al. Preparation of nano-silver powders by hydrothermal liquid-solid-solution method and characterization[J]. Precious Metals, 2017, 38(2): 9-13.
- [11] VEERASAMY R, XIN T Z, GUNASAGARAN S, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles using mangosteen leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2011, 15(2): 113-120.
- [12] AMOOAGHAIE R, SAERI M R, AZIZI M. Synthesis, characterization and biocompatibility of silver nanoparticles synthesized from nigella sativa leaf extract in comparison with chemical silver nanoparticles[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 120: 400-408.
- [13] PULIT-PROCIAK J, CHWASTOWSKI J, SIUDEK M, et al. Incorporation of metallic nanoparticles into cosmetic preparations and assessment of their physicochemical and utility properties[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2018, 21(4): 575-591.
- [14] MINAKSHI J, SHIMPI N G. Spherical nanosilver: Bio-inspired green synthesis, characterizations, and catalytic applications[J]. Nano Structures & Nano Objects, 2018, 16: 234-249.