

纳米金催化没食子酸还原法制备纳米银及机理研究

黄玉萍 徐淑坤* 王文星 员建培

(东北大学化学系, 沈阳 110004)

摘要: 通过在没食子酸与硝酸银的混合溶液中加入微量氯金酸, 利用首先生成的纳米金对银离子还原的催化和成核作用, 促进没食子酸与硝酸银反应制备了纳米银溶胶。研究了所得溶液的紫外可见吸收光谱特性, 用 HRTEM 和 EDX 对纳米银颗粒的形貌和元素组成进行了表征和分析, 并初步探讨了反应机理。实验结果表明, 在优化的最佳条件下, 用该法制备的纳米银最大吸收峰在 420 nm 左右, 颗粒呈球形, 粒度均匀, 单分散性好。反应中微量氯金酸的加入是促进没食子酸与硝酸银反应生成纳米银的必要条件之一。该法操作简单, 反应快速, 无需特殊设备。

关键词: 没食子酸; 纳米银; 氯金酸; 催化

中图分类号: O643.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1683-06

Nano-silver: Preparation by Gallic Acid Reduction and Reaction Mechanism

HUANG Yu-Ping XU Shu-Kun* WANG Wen-Xing YUAN Jian-Pei

(Department of Chemistry, Northeastern University, Shengyang 110004)

Abstract: The bright yellow nano-silver hydrosol was synthesized at 100 °C by adding small amounts of chloroauric acid to a mixed solution of gallic acid and silver nitrate. The silver nanoparticles were characterized by UV-Visible absorption spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and energy dispersion X-ray spectrometry (EDX). The results show that the presence of small amounts of chloroauric acid is one of the most important factors, which can catalyze the reduction of Ag^+ by gallic acid. The reaction mechanism is thought to be that the formed nanogold particles are acted as both crystal-core and catalyst to induce the reduction of silver ions by gallic acid. The method is simple, facile and fast. The prepared silver nanoparticles are close to sphere, monodispersed, symmetrical distributed with their average diameter of about 18 nm.

Key words: gallic acid; nano-silver; chloroauric acid; catalyse

由于纳米粒子具有许多不同于宏观体相物质的特殊性能, 广泛应用于很多领域, 逐渐成为材料科学研究的焦点之一^[1]。金、银等贵金属纳米颗粒 (1~100 nm) 所特有的小尺寸效应和表面效应, 呈现出特殊的物理和化学性质, 以其为结构单元所构成的纳米尺度的材料和器件将在光学、催化、材料科学、生物工程等研究领域占有重要地位^[2-4]。由于银纳米粒子具有稳定的物理化学性质, 在催化工业、杀菌等方

面表现出优异的性能, 应用前景相当广阔^[5]。目前纳米银的制备方法主要有化学还原法、沉积法、电极法、蒸镀法、机械研磨法等^[6]。然而, 从应用的角度考虑, 探索反应条件更为温和, 方法更为简便, 具有良好晶型且性质稳定的纳米材料的制备技术, 仍然面临长期的挑战, 需要不懈的努力^[7]。

金的最典型性质之一是其化学惰性并因此能够作为货币材料。但是, 当金被制成纳米数量级的超细

收稿日期: 2007-05-09。收修改稿日期: 2007-08-16。

国家自然科学基金资助项目(No.20675011)。

*通讯联系人。E-mail: xushukun46@126.com

第一作者: 黄玉萍, 女, 30 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料及生物分析。

粉末后,却能显示出极高的化学活性和催化性能。Au 纳米粒子的特殊性质是由其特殊的结构以及由此产生的特殊效应引起的。纳米金具有特殊的电子结构,在一些特定的晶面上存在着表面电子态,其能级恰好位于体能带结构沿该晶向的禁带之中。处于此表面态的电子不能逸出外围,又由于体能态的限制而不能深入内层,只能形成平行于表面方向运动的二维电子云,导致纳米 Au 颗粒具有表面效应,包括高化学活性和催化性能。邓友全等^[8]首次发现纳米金可以作为高效的催化材料应用于二氧化碳羰基的活化利用,认为纳米金粒子的粒度对反应的活性有着决定性的影响,一般来说纳米金的粒度越小,催化剂活性越高。还有用纳米金催化 CO 氧化为 CO₂ 的反应^[9]、催化丙烯环氧化反应^[10]和不饱和烃加氢反应^[11]等报道。

本项研究利用在没食子酸与硝酸银的反应溶液中加入微量的氯金酸,在 100 °C 下制备了粒径均匀、性质稳定、单分散性好的球形纳米银溶胶,并探讨了反应机理。在无氯金酸存在的情况下,没食子酸与低浓度($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)硝酸银溶液混合后在给定的反应条件下不能发生反应;而增加硝酸银的浓度后,由于没食子酸是显影剂,生成了单质银颗粒附着在容器壁上;而在有微量氯金酸存在的情况下,由于金(III)离子的氧化还原电位高于银(I)离子的电位,约是其 2 倍,没食子酸首先与氯金酸反应,生成纳米金。纳米金的存在为纳米银的制备提供了成核点,其催化作用促进了没食子酸与硝酸银之间氧化还原反应的发生,使生成的银附着在金核上,从而制备了亮黄色的纳米银溶胶。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

UV-2100 型双光束紫外-可见分光光度计(北京瑞利公司);DF-101s 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂);JEOL 2010 EX 高分辨透射电镜(HRTEM,日本,工作电压 200 kV)配置 INCA X-sight X-射线能量衍射谱仪(EDX)。

硝酸银(国药集团化学试剂有限公司);氯金酸(国药集团化学试剂有限公司);没食子酸(中国医药集团,上海化学试剂公司);以上试剂均为分析纯,水为三次蒸馏水。

1.2 纳米 Ag 的制备

先将 200 mL 水置于三口瓶中,水浴中加热至

沸,磁力搅拌下依次加入 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO₃ 溶液 1 mL, $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 没食子酸溶液 1 mL 和一定量的 $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAuCl₄ 溶液,使其在体系中的浓度为 $1.2 \times 10^{-6} \sim 1.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液很快由无色变为亮黄色,反应 30 min 后,自然冷却,制得纳米 Ag 水溶胶。室温避光保存,3 个月内无沉淀,无颜色变化。

1.3 表征

将纳米银溶液滴加到带孔碳微栅片上,自然干燥后用于 HRTEM 成像,观察纳米粒子的形貌和结构,并以此为依据计算纳米粒子的平均粒径;同时电子束聚焦在单个纳米粒子上,用 EDX 分析单个纳米粒子的元素组成。用紫外可见吸收光谱研究了纳米粒子的光学性质。

2 结果与讨论

2.1 纳米银的制备和表征

2.1.1 纳米银的制备

在用没食子酸还原 AgNO₃ 的实验中,观察到当硝酸银的浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,加入没食子酸的浓度为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,100 °C 下反应 1 h,未见发生任何变化。溶液仍然澄清透明,器壁无附着物,紫外可见吸收光谱扫描未检测到纳米银的特征吸收峰,表明没有发生氧化还原反应,无纳米银生成。这是由于硝酸银的浓度太低,没有达到反应发生所需的电极电位。在保持其它反应条件不变的情况下,增大硝酸银浓度到 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,没食子酸则显示了其显影剂^[12]的作用,反应后的器壁上有一层灰黑色的附着物,溶液的紫外可见吸收光谱仍未检测到纳米银的特征吸收峰。这说明在较高的硝酸银浓度下没食子酸虽然可以还原银离子,但是形成了聚集态的单质银,不能生成纳米粒子。以上结果表明,当硝酸银的浓度低于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,没食子酸不能与其发生反应,而当硝酸银浓度高于 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,没食子酸虽然还原了银离子,但只是起了显影剂的作用,生成了银单质。从而可以得出结论:用没食子酸单独还原硝酸银无法在水溶液中直接制得纳米银。

然而,当在硝酸银与没食子酸的混合溶液中,加入微量的氯金酸后,反应溶液的颜色很快由无色变成亮黄色,呈透明水溶胶状态,无沉淀出现,瓶壁上亦无附着物。该溶液的紫外可见吸收光谱如图 1 所示,最大吸收波长为 420 nm。据文献^[13,14]报导,典型

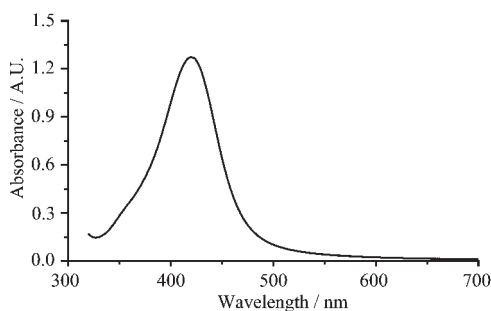


图 1 纳米银的紫外-可见吸收光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of as prepared nano-silver colloids

的纯银和纯金纳米粒子所对应的表面等离子体共振吸收峰分别在 390 nm 至 420 nm 和 520 nm 至

580 nm 处,纳米溶胶吸收峰的峰形和最大吸收峰值会受粒子大小、分散溶剂及表面吸附分子等因素的影响而发生一定程度的改变^[15-17],从而可以推断用该法制得的为纳米银溶胶。

2.1.2 纳米银的表征

图 2 中(a)所示为纳米银粒子的 HRTEM 照片,由图可见,制得的 Ag 纳米粒子为单分散的球形粒子,粒度均匀,平均粒径约为 18 nm。图 2 中(b)是用 EDX 能谱仪对单个纳米粒子元素组成的表征结果,仅有银的谱峰出现,未检测到金元素。这可能是由于加入的氯金酸量是极微量的,仪器检测不到金的存在。这进一步证明了该法制备的是纳米银粒子,与其吸收光谱的表征结果一致。

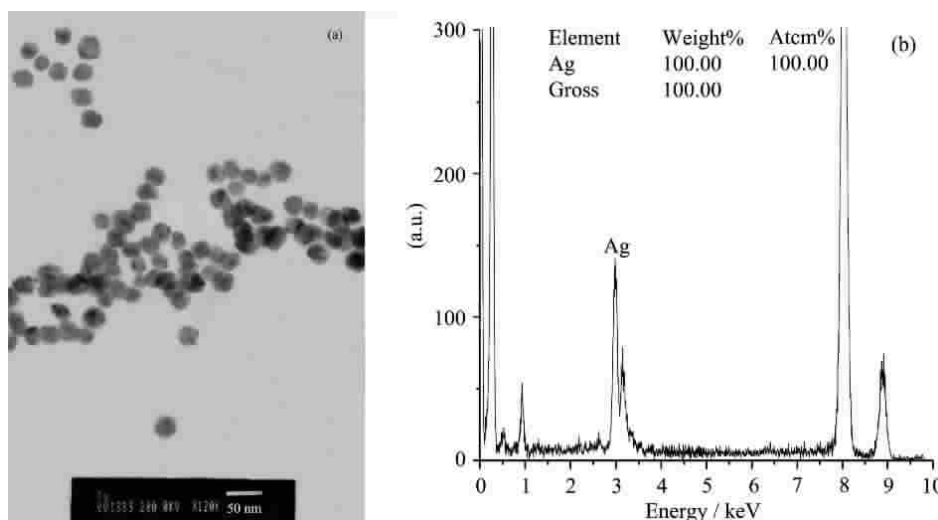


图 2 银纳米粒子的 TEM(a)及 EDX(b)图

Fig.2 TEM photo(a)and EDX analysis result (b) of nano-silver particles

2.2 反应条件对纳米银吸收光谱的影响

2.2.1 温度对纳米银吸光度的影响

实验表明,反应温度对所合成纳米银溶胶的最大吸收波长基本无影响,但是显著地影响其反应速度。图 3 是在不同温度下反应 30 min 制得的纳米银在最大吸收波长(420 nm)下,吸光度值随温度变化的曲线。由图可见,当温度为 30 ℃时,反应较慢,吸光度值仅为 0.041 2,随着温度的升高,反应逐渐加速,这是因为温度的升高不仅增加了反应物之间的碰撞概率,更重要的是增加了活化离子的数目,所以提高了反应速率。因此在后续实验中选用 100 ℃为合成温度,制备了单分散性好、粒度均匀的球形纳米银粒子。

2.2.2 反应时间对纳米银吸光度的影响

实验表明,在反应温度为 100 ℃时,随着反应时

间的增加,生成纳米银溶胶的最大吸收波长保持在 420 nm 不变,而生成纳米银的吸光度值逐渐增加,半峰宽变窄。如图 4 所示,当反应时间大于 30 min

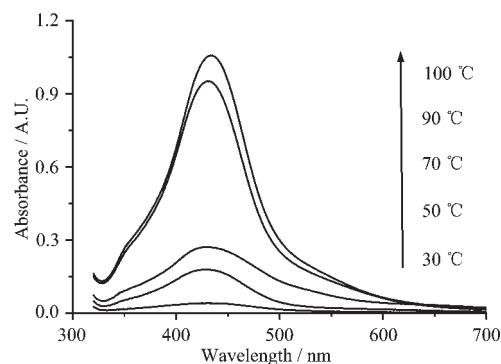


图 3 反应温度对纳米银吸光度的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on absorbance of nano-silver

时,吸光度值基本不再增加,表明反应已经完成。因此,选择反应时间为 30 min。

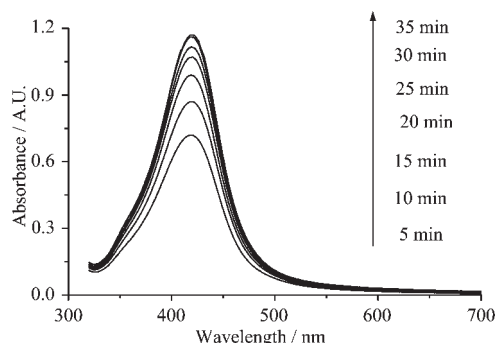


图 4 反应时间对纳米银吸光度的影响

Fig.4 Effect of reaction time on absorbance of nano-silver

2.2.3 氯金酸对纳米银吸收光谱的影响

图 5 是加入不同浓度的氯金酸时所得纳米银的紫外可见吸收光谱。由图可见,随着氯金酸浓度的增加,所得纳米银的最大吸收波长蓝移,半峰宽变窄,当浓度大于 $9.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,即当浓度为 1.2×10^{-6} 和 $1.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,两峰基本重叠,银纳米粒子的最大吸收波长不再蓝移,保持在 420 nm 左右,峰形趋于一致,吸光度值保持不变。通常金属纳米粒子的等离子体共振吸收峰的位置、吸收强度以及半峰宽取决于纳米粒子的直径、浓度、形貌、聚集程度和表面吸附等因素^[18]。较窄的半峰宽意味着溶胶中纳米粒子的粒径分布相对较窄,粒度均匀;最大吸收峰位可用来粗略地表征纳米粒子的粒径,波长越长,相应的粒子半径也越大;而谱峰的个数则反映纳米粒子的形状,球状粒子只有 1 个吸收峰,棒状则有 2 个吸收峰^[19]。由图中所示实验结果可推测出,氯金酸浓度在 $9.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时,制得的是粒径均匀的球形银纳米粒子,这点也已由图 2 的 TEM 照

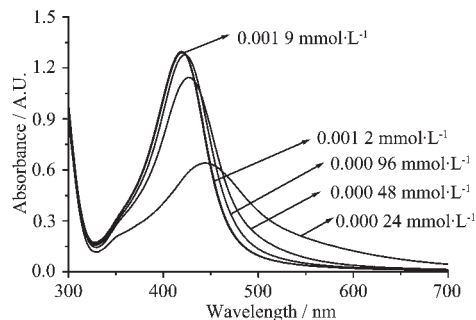


图 5 溶液中氯金酸的浓度对制得的纳米银吸收光谱的影响

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of nano-silver obtained at different chloroauric acid concentrations

片所证实。同时还可以看出,微量氯金酸的加入,既能促进没食子酸还原硝酸银的反应,又能控制生成纳米银的粒径。氯金酸浓度增加导致纳米银的吸收波长逐渐蓝移和吸光度的增高,表明纳米粒子数的增加、粒度的减小和粒径均匀度的提高。而当氯金酸的浓度较低时,使银成核的晶种较少,银纳米粒子的粒径比较大而且均匀度差,导致吸收光谱峰形变宽。

2.2.4 没食子酸浓度的影响

在硝酸银和氯金酸的浓度分别为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应速度随着没食子酸加入量的增加呈现一定幅度的变化。当 0.5% 没食子酸加入量超过 0.20 mL 时,即反应液中没食子酸的浓度达到 0.0005% 以上时,吸光度值变化不大,可以认为反应基本完全。后续试验中选定没食子酸的浓度为 0.0005%,即 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

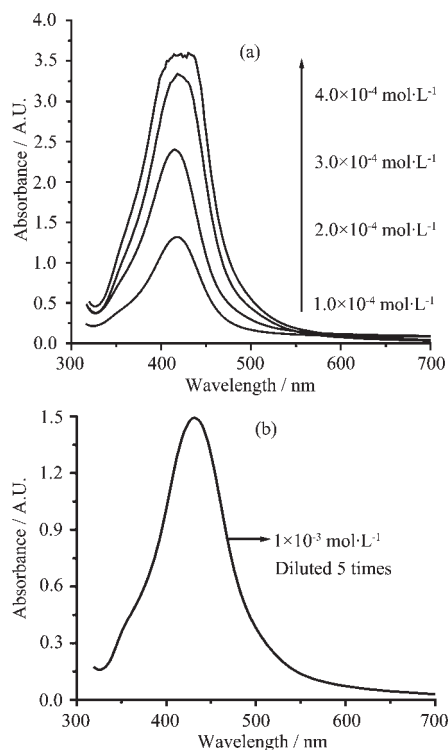


图 6 溶液中硝酸银的浓度对制得的纳米银吸收光谱的影响

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of nano-silver obtained at different silver nitrate concentrations

2.2.5 硝酸银浓度对纳米银吸收光谱的影响

图 6(a)图是加入不同浓度的硝酸银时所制备纳米银的紫外可见吸收光谱。由图可见,随着硝酸银浓度的增加,其最大吸收波长基本不变,但吸光度相应增强。结果表明,当增加硝酸银的浓度到 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,加入微量氯金酸后,仍生成了纳米

银溶胶,容器壁亦无附着物,其吸收光谱峰高出仪器的测量范围。图 6(b)图是在硝酸银的浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时制得的银纳米溶胶稀释 5 倍后测得的吸收光谱。由图可见,此时形成的纳米银吸收光谱的最大峰位红移到 432 nm,表明粒径有所增加,这也是因为相对于形成的纳米金晶种来说银离子浓度过大,促使银纳米粒子长大的缘故。从(a)图和(b)图中同为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的银纳米粒子,其吸收光谱的半峰宽分别为 74 nm 和 88 nm,表明高银离子浓度下合成的纳米粒子在粒径长大的同时,均匀度也有所降低。

从该结果中还可以看出:在微量氯金酸存在下,当硝酸银的浓度增加到 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,仍生成了纳米银溶胶;而在此银离子浓度下,如果不加氯金酸,则逐渐出现类似于显影剂作用的反应现象,生成聚集的银单质附着在反应瓶的内壁上,得不到纳米银。这也是由于微量纳米金的生成在提供了使银离子还原的高化学活性的同时还提供了成核的晶种。而在没有氯金酸存在的情况下,不能形成成核晶种,导致生成的单质银附着在容器壁上,不能生成纳米银。

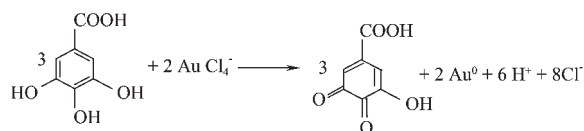
2.3 反应机理

在典型的液相反应体系中,纳米结构的形成大致分为 2 个过程:结晶成“晶种”和继续生长^[20]。显而易见,晶种的形成是在液相中制备纳米溶胶的前提。在前述没食子酸与硝酸银的反应中,当硝酸银的浓度低于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,没食子酸不能与其发生反应;而增高硝酸银的浓度后,没食子酸虽然能还原银离子,但只起到了显影剂的作用,仍不能生成银纳米粒子。

在我们前期的研究工作中,曾用没食子酸与氯金酸反应,制备了生物兼容性的纳米金^[21]。因此,在前述不能生成纳米银的没食子酸与硝酸银反应体系中试着加入了微量的氯金酸,产生了未料到的可喜结果,很快生成了清澈的亮黄色胶体溶液。通过对生成的粒子进行表征和分析,证实生成了纳米银。推测该反应的机理如下:由于金(III)离子的氧化还原电位高于银(I)离子的电位,没食子酸先与加入的微量氯金酸反应生成了纳米金。图 7 所示即为按照前述相同的条件, $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的没食子酸与 $2.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯金酸反应生成纳米金的紫外可见吸收光谱图。由图可见,即使在这么稀的浓度下,没食子酸仍能将氯金酸还原生成纳米金。由于纳米金

的生成为没食子酸与硝酸银的反应提供了成核点,即具备了液相体系下制备纳米溶胶的首要条件,又因为纳米 Au 对 Ag^+ 有一定的催化还原特性^[22],它的生成促进了没食子酸与硝酸银反应的进行,并且金和银具有非常接近的晶格常数^[23],生成的银能够沉积在金核上,生成了纳米银溶胶。反应方程式为:

反应方程—^[21]



反应方程二

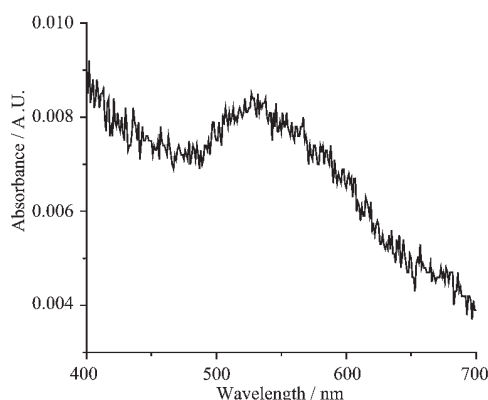
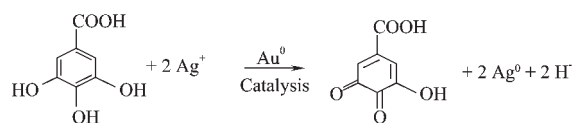


图 7 微量纳米金的紫外可见吸收光谱

Fig.7 UV-Vis absorption spectra of small amount nanogold colloids

微量氯金酸的加入为整个反应提供了晶种和催化剂,促进了没食子酸与硝酸银的反应,最终制备了亮黄色的纳米银溶胶。图 2 中的 EDX 能谱并没有检测到金的信号,图 5 中也没有纳米金的特征吸收峰出现,这说明形成的纳米金只是作为银纳米粒子的成核点,又因为其含量相对来说太低,所以能谱中检测不到其信号。

3 结 论

在没食子酸与硝酸银的混合溶液中加入微量氯金酸,催化了没食子酸与硝酸银还原反应的进行,成功地制备了粒径均匀的、化学性质稳定的、球形的亮黄色纳米银溶胶。通过对反应条件的考察,得到最佳的反应条件是:温度 100 ℃,时间 30 min,氯金酸的浓度为 $0.0012 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。推测该反应机理是,没食

子酸首先将氯金酸还原形成纳米金,为银的还原反应提供了晶种,由于纳米 Au 对 Ag^+ 还原有一定的催化特性,促进了没食子酸还原硝酸银反应的进行,生成的单质 Ag 沉积在纳米金核上,又由于加入的氯金酸是微量的,与硝酸银的浓度相差 3~4 个数量级,各种表征和分析手段均未检测到 Au 的存在。该方法简单易行,反应快速,无需特殊设备。

参考文献:

- [1] ZENG Zhong(曾重), GUO Zhao-Xia(郭朝霞), YU Jian(于建). *Shiyou Huagong(Chinese J. Petrochemical Technology)*, **2006**,**35**(2):103~112
- [2] Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**:5457~5471
- [3] Mulvaney P. *Langmuir*, **1996**,**12**:788~800
- [4] Link S, El-Sayed M A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**:8410~8426
- [5] YANG Yu-Wang(杨玉旺), LIU Jing-Li(刘敬利). *Gongye Cuihua(Chinese J. Industrial Catalysis)*, **2003**,**11**(12):7~12
- [6] Rodriguez-Sanchez L, Blanco M C. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:9683~9688
- [7] ZHANG Yuan-Guang(张元广), CHEN You-Hao(陈友好). *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Materials)*, **2006**,**21**(5):1249~1252
- [8] Feng S, Zhang Q H, Ma Y B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:4182~4183
- [9] Boccuzzi F, Chiorino A, Manzoli M. *Materials Science and Engineering: C*, **2001**,**15**:215~217
- [10] Uphade B S, Yamada Y, Akita T et al. *Appl. Catal., A: General*, **2001**,**215**:137~148
- [11] Kondratenko E V, Buyevskaya O, Baerns M. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2000**,**158**:199~208
- [12] YANG Shun-Kai(杨顺凯), YANG Ya-Li(杨亚力). *Jingxi Yu Zhuanye Huazhuangpin (Chinese J. Fine and Specialty Chemicals)*, **2005**,**13**(5):12~14
- [13] Cao Y W, Jin R C, Mirkin A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**, 7961~7962
- [14] Kaushik M, Nadhuri M, Narayan P, et al. *Nano Letters*, **2001**, **1**:319~322
- [15] Malinsky M D, Schatz G C, Van Duyne R P. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:1471~1482
- [16] Mulvaney P, Linnert T, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**:7843~7846
- [17] ZhENG Ai-Guo(郑爱国), WANG Du-Jin(王笃金), XU Yi-Zhuang(徐怡庄), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2003**,**24** (11): 1953~1955
- [18] YIN Hong-Zong(尹洪宗), HE Xi-Wen(何锡文), LIU Hui(刘辉), et al. *Fenxi Huaxue (Chinese J. Anal. Chem)*, **2005**,**33**(7):939~942
- [19] SUN Ru(孙如), GU Ren-Ao(顾仁敖). *Guangpuxue Guangpu Fenxi (Chinese J. Spectroscopy and Spectral Analysis)*, **2006**,**26**(12):2240~2243
- [20] LI Xin-Hao(李新昊), CAO Xue-Jing(曹学静), ZHANG Dong-Hui(张东慧), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(8):1401~1405
- [21] Wang W X, Chen Q F, Jiang C, et al. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**,**301**:73~79
- [22] YANG Wen-Sheng(杨文胜), GAO Ming-Yuan(高明远), BAI Yu-Bai(白玉白). *Nanomaterial and Biology Technology(纳米材料与生物技术)*. Beijing: Chemistry Industry Press, **2005**.
- [23] Zhou M, Chen S H, Zhao S Y, et al. *Physica E*, **2006**,**33**:28~34