

银纳米粒子制备与表征实验的绿色化改进及教学设计

郭永明*, 李杰, 刘朝勇

南京信息工程大学化学与材料学院, 南京 210044

摘要: 绿色改进了银纳米粒子制备和表征的实验。以茶叶水为还原剂和稳定剂, 考查了茶叶水的含量、溶液的pH值和反应温度对银纳米粒子制备的影响, 让学生理解实验条件对银纳米粒子制备产生的影响。利用分光光度计表征了银纳米粒子的光学性质, 验证了银纳米粒子溶液吸光度与浓度的关系及丁达尔现象, 并利用激光粒度分析仪测定了其粒径。本实验贴近生活、内容丰富、紧跟前沿且符合绿色化学理念, 有利于激发学生学习兴趣和培养实践技能、思辨能力和创新意识。

关键词: 银纳米粒子; 制备; 改进; 绿色; 教学设计

中图分类号: G64; O6

Green Improvement and Educational Design in the Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles

Yongming Guo*, Jie Li, Chaoyong Liu

School of Chemistry and Materials, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China.

Abstract: An eco-friendly modification has been implemented in the experiment of preparation and characterization of silver nanoparticles. Using tea water as both reducing agent and stabilizer, the study explored the effects of tea water concentration, pH of solution, and reaction temperature on the preparation of silver nanoparticles, thereby helping students to understand the effects of experimental conditions on the preparation of silver nanoparticles. The optical properties of silver nanoparticles were characterized by a spectrophotometer. And the relationship between absorbance and concentration of silver nanoparticle solution and Tyndall effect were demonstrated. Furthermore, the size of silver nanoparticles was determined using a laser particle size analyzer. The improved experiment is closely aligned with everyday life, rich in content, and closely following academic frontier. It also adheres to the principles of green chemistry, making it advantageous for stimulating students' interest in learning and cultivating practical skills, critical thinking ability and innovative awareness.

Key Words: Silver nanoparticles; Preparation; Improvement; Green; Teaching design

随着纳米科技的飞速发展, 各种纳米材料不断涌现出来, 为学生更好地了解纳米科技的发展成就和培养学生的创新意识, 有必要将有关纳米科技成果引入到本科教学中^[1,2]。因银纳米粒子易于快速制备、原料来源广泛等特点, “银纳米粒子制备及其表征”实验项目常被引入为物理化学实验或综合化学实验项目, 受到学生的广泛赞誉^[3-5]。目前该实验项目大多是基于硼氢化钠还原硝酸银直接制备银纳米粒子, 该方法虽具有快速制备等优点。但是硼氢化钠水溶液在制备过程中易与水发生

收稿: 2023-09-18; 录用: 2023-10-19; 网络发表: 2023-10-25

*通讯作者, Email: chinahenangm@163.com

基金资助: 南京信息工程大学2023年度教改课题(2023XYBJG09)

反应, 导致银纳米粒子的制备重复性较差, 且易聚沉, 并且硼氢化钠作为管制药品, 其购买和使用较为繁琐, 这很容易挫败学生的学习积极性。

为增强该实验的生活性、科学性和创新性, 我们对该实验项目进行了绿色化改进, 在改进实验中, 我们选择日常生活中常喝的茶叶水作为还原剂和稳定剂直接制备银纳米粒子, 通过研究茶叶水的含量、溶液的pH和反应温度对银纳米粒子制备的影响, 让学生理解实验条件对银纳米粒子制备产生的影响; 通过测定不同稀释倍数银纳米粒子溶液的吸光度验证朗伯-比尔定律, 加深了学生对该定律的理解; 通过进一步观察银纳米粒子溶液的丁达尔现象, 让学生理解胶体的散射性能, 并进一步利用激光粒度分析仪测定了其粒径, 加深学生对纳米材料概念的理解。该实验的绿色化改进, 切实提高了学生参与实验的积极性和创新性, 利于培养学生的实践能力和创新意识, 增强学生的专业自信心。另外, 我们对实验教学进行了创新设计, 通过教学创新的实践, 有效培养了学生发现问题和解决问题的能力、实践技能, 增强了学生的创新意识。

1 实验目的

了解银纳米粒子的合成方法及应用; 掌握利用茶叶水原位还原合成银纳米粒子的方法; 掌握紫外可见分光光度计的使用方法; 进一步验证朗伯-比尔定律和观察银纳米粒子溶液的丁达尔现象, 掌握利用激光粒度分析仪测定其粒径的方法。

2 实验原理

银纳米粒子是一种常见的金属纳米材料, 具有独特的光学、电学、热学、抗菌、催化等性能, 这使其在生物医学、传感、工业催化等领域具有广泛的应用^[6,7]。银纳米粒子的合成方法主要有化学还原法、光化学法、电化学法、微波法等^[8,9], 其中化学还原法是一种便捷的制备方法。茶是我国的传统饮品之一, 对人体健康是十分有益的, 这是因为茶叶中含有茶多酚、单宁酸、生物碱、有机酸、糖类等多种物质^[10-14]。其中茶多酚、单宁酸等成分含有多个酚羟基, 酚羟基具有还原性, 故可使用茶叶中的茶多酚、单宁酸等含酚羟基成分还原硝酸银制备银纳米粒子, 同时茶多酚、单宁酸和茶叶中其它物质可稳定银纳米粒子^[12-14]。该方法无需使用其它还原剂, 具有简单和污染小等特点, 符合绿色化学的理念。

本实验首先通过煮沸的方式制取茶叶水, 并以茶叶水为还原剂和稳定剂直接制备银纳米粒子, 研究茶叶水的含量、溶液的pH和反应温度对银纳米粒子制备的影响, 理解实验条件对银纳米粒子制备产生的影响; 通过测定不同稀释倍数银纳米粒子溶液的吸光度验证朗伯-比尔定律, 加深对该定律的理解; 通过进一步观察银纳米粒子的丁达尔现象, 理解胶体的散射性质; 通过银纳米粒子的粒径测定, 加深学生理解纳米材料的概念。

3 仪器与试剂

3.1 仪器

722S分光光度计(上海棱光)、激光粒度分析仪(美国PSS粒度仪公司)、数显恒温磁力搅拌器、pH计、锥形瓶、比色皿、电子分析天平、小烧杯、比色皿, 移液枪等。

3.2 试剂

0.01 mol·L⁻¹ AgNO₃溶液、1 mol·L⁻¹ NaOH溶液、1 mol·L⁻¹ HCl溶液、干茶叶、超纯水。

4 实验步骤

4.1 茶叶水的制备

在电子分析天平上称取0.25 g左右的干茶叶, 放入250 mL锥形瓶中, 并加入250 mL超纯水, 放在数显恒温磁力搅拌器上煮沸10 min, 冷却至室温, 滤去茶叶, 待用。

4.2 茶叶水的含量对银纳米粒子制备的影响研究

取5个25 mL小锥形瓶, 分别标记为1[#]、2[#]、3[#]、4[#]和5[#], 按照表1配制总体积为15.0 mL不同含量茶叶水, 在磁力搅拌下分别滴加150 μL 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液, 在室温(25 $^\circ\text{C}$)下搅拌1 h, 再分别以不同含量茶叶水为空白溶液, 利用分光光度计每隔10 nm测定各溶液在360–600 nm的吸光度, 用Origin软件绘制出各溶液的吸收曲线。

表1 茶叶水的加入量对银纳米粒子制备的影响研究的溶液配制方法

编号	茶叶水/mL	纯水/mL	茶叶水含量	总体积/mL
1 [#]	5.0	10.0	33.33%	15.0
2 [#]	7.5	7.5	50.00%	
3 [#]	10.0	5.0	66.67%	
4 [#]	12.5	2.5	83.33%	
5 [#]	15.0	0.0	100%	

4.3 溶液酸碱性对银纳米粒子制备的影响研究

取4个50 mL烧杯, 分别移入30 mL茶叶水, 在pH计辅助下, 用1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl或NaOH溶液将上述4个溶液pH值分别调节至2.0、4.0、8.0和11.0, 同时测定茶叶水原液的pH值为5.0。再分别取5个25 mL小锥形瓶, 分别标记为6[#]、7[#]、8[#]、9[#]和10[#], 分别加入15 mL不同pH值的茶叶水, 在磁力搅拌下各滴加150 μL 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液, 在室温(25 $^\circ\text{C}$)下搅拌1 h, 再以不同pH值的茶叶水为空白溶液, 利用分光光度计每隔10 nm测定各溶液在360–600 nm的吸光度, 用Origin软件绘制出各溶液的吸收曲线。

4.4 反应温度对银纳米粒子制备的影响研究

取5个25 mL小锥形瓶, 分别标记为11[#]、12[#]、13[#]、14[#]和15[#], 各加入15 mL茶叶水, 其中11[#]锥形瓶在室温(25 $^\circ\text{C}$)、12[#]、13[#]、14[#]和15[#]小锥形瓶分别在35 $^\circ\text{C}$ 、45 $^\circ\text{C}$ 、55 $^\circ\text{C}$ 和65 $^\circ\text{C}$ 水浴中反应, 在磁力搅拌下各滴加150 μL 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液, 反应1 h后冷却至室温, 再以茶叶水为空白溶液, 利用分光光度计每隔10 nm测定各溶液在360–600 nm的吸光度, 用Origin软件绘制出各溶液的吸收曲线。

4.5 朗伯-比尔定律的验证研究

取3个15 mL或25 mL小烧杯, 分别标记为16[#]、17[#]和18[#], 各加入3.00 mL茶叶水, 移取3.00 mL 4.3节实验中的5[#]溶液(浓度定为c)置于16[#]烧杯混匀, 接着移取3.00 mL 16[#]混匀后溶液置于17[#]烧杯混匀, 再移取3.00 mL 17[#]混匀后溶液置于18[#]烧杯混匀, 再以茶叶水为空白溶液, 利用分光光度计测定各溶液在最大吸收波长处的吸光度, 用Origin软件绘制出各溶液的吸光度与各溶液浓度的线性拟合曲线图。

4.6 丁达尔现象的展示

将发射红光教学用激光笔分别照射茶叶水和4.3节实验中的5[#]溶液, 并用手机拍摄照片。

4.7 银纳米粒子粒径的测定

将5[#]溶液置于激光纳米粒度仪测定其粒径, 重复测定2次, 并用Origin软件绘制其粒径分布图。

4.8 注意事项

(1) 硝酸银溶液应避光保存; (2) 在煮茶叶时要防止高温烫伤; (3) 茶叶水冷却至室温后, 应及时将茶叶水与茶叶渣分开; (4) 应正确使用移液枪准确移取溶液; (5) 在使用分光光度计测定吸光度时, 需用空白溶液调零。

5 实验数据记录与结果讨论

茶叶中含有茶多酚、单宁酸、生物碱、有机酸、糖类等多种物质^[12-14]，通过加热煮沸可使茶叶中的这些成分快速释放到水中，茶叶在沸水中煮沸10 min后，发现茶叶水的颜色变成浅棕色(图1)，说明茶叶中的茶多酚、单宁酸等物质已经释放到茶水中。茶水中的茶多酚、单宁酸等成分中含有的酚羟基等还原性基团可还原 AgNO_3 ，同时这些物质还可作为稳定剂稳定银纳米粒子，因此茶叶水常用于制备稳定的银纳米粒子。

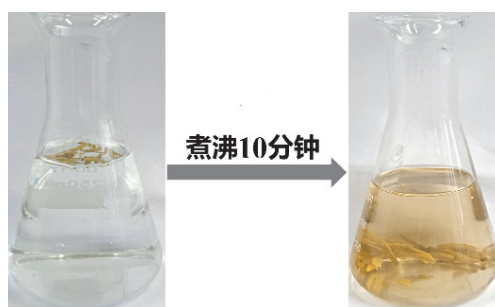


图1 茶叶水的制备流程图

5.1 茶叶水的含量对银纳米粒子制备的影响研究

首先研究了在总体积为15 mL的水溶液中，不同含量茶叶水对银纳米粒子制备的影响。在室温反应1 h后，通过与茶叶水对比，发现溶液颜色随茶叶水含量增加而加深，且溶液中未出现明显沉淀(图2A)。这说明了高含量茶叶水利于银纳米粒子的形成，茶叶水中的物质，如茶多酚、单宁酸等，可直接还原 AgNO_3 为银纳米粒子，并能较好地稳定银纳米粒子。接着利用分光光度计测定了各溶液在不同波长下的吸光度，并绘制了吸收曲线。由图2B可知，银纳米粒子溶液的最大吸收波长随茶叶水含量增加而逐渐蓝移，且当茶叶水含量为100%时，其吸收峰最强，且最大吸收波长在420 nm附近，因此在后续实验中选择纯茶叶水用于银纳米粒子的制备研究。

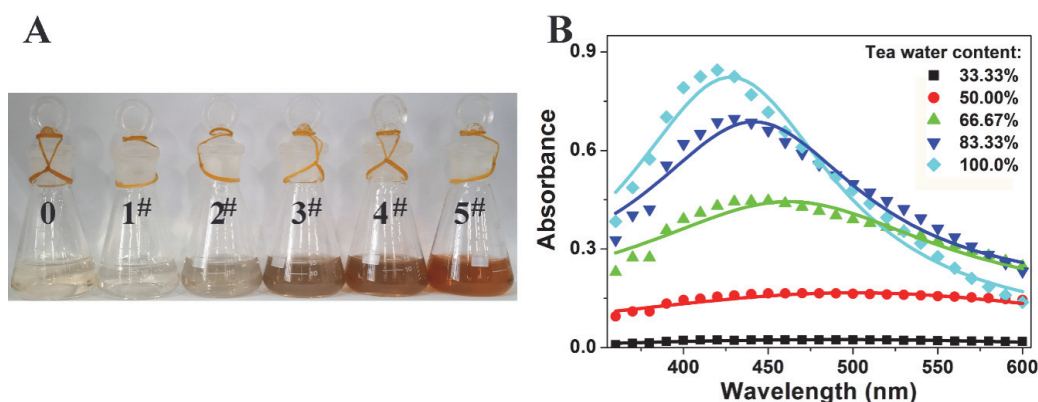


图2 (A) 由不同含量茶叶水还原 AgNO_3 制备的银纳米粒子的照片

(0: 空白茶叶水; 1#-5#: 茶叶水比例分别为33.33%、50.00%、66.67%、83.33%和100.0%);

(B) 由不同含量茶叶水还原 AgNO_3 制备的银纳米粒子的紫外-可见吸收光谱图

5.2 溶液的pH对银纳米粒子制备的影响研究

接着研究了溶液的pH对银纳米粒子制备的影响，通过pH计测定纯茶叶水的pH约为5.0，说明纯茶叶水呈弱酸性。又取四份15 mL茶叶水中分别加入150 μL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液，在室温反应1 h后，发现溶液的pH对银纳米粒子的形成具有重要影响，溶液的pH越低，其颜色越浅，说明碱性溶液

利于银纳米粒子的形成,这与茶叶水中的物质,如茶多酚、单宁酸在碱性条件下具有较强还原性有关。值得注意的是,酸性溶液中在反应过程中未出现沉淀现象,说明了茶叶水中的成分具有稳定银纳米粒子的作用(图3A)。同时,由各溶液的吸收曲线可知:酸性条件不利于银纳米粒子的制备,溶液的pH值并不是越高越好,在本实验中,在pH = 8.0溶液中制备的银纳米粒子的吸收峰最强,且吸收峰比较窄(图3B),说明该条件下制备的银纳米粒子粒径分布范围较窄。但是从绿色化学角度考虑,我们仍选择茶叶水原液制备银纳米粒子。

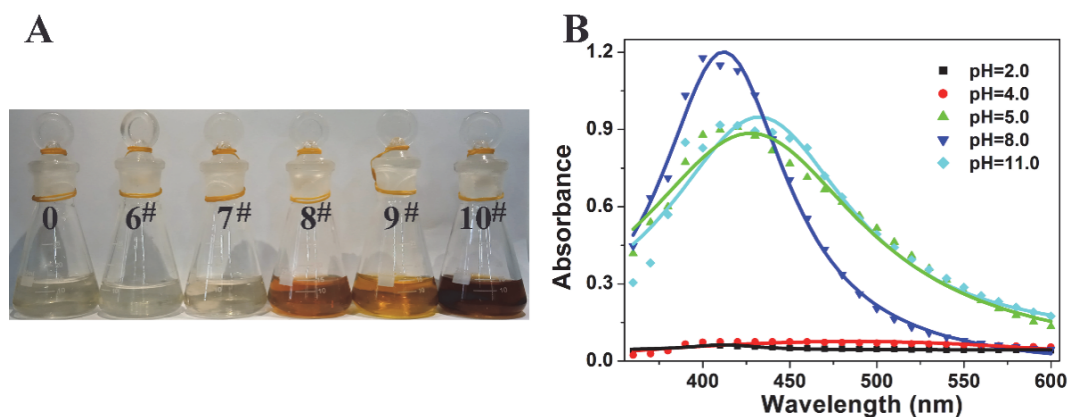


图3 (A) 在不同pH溶液中由茶叶水还原 AgNO_3 制备的银纳米粒子的照片
(0: 空白茶叶水; 6#–10#: pH = 2.0、4.0、5.0、8.0、11.0); (B) 在不同pH溶液中
由茶叶水还原 AgNO_3 制备的银纳米粒子的紫外-可见吸收光谱图

5.3 反应温度对银纳米粒子制备的影响研究

选择了室温(25 °C)、35 °C、45 °C、55 °C和65 °C继续研究反应温度对银纳米粒子制备的影响。这5个温度下获得的银纳米粒子溶液均具有较深的棕黄色(图4A),通过吸收曲线(图4B)对比发现,在35 °C制备的银纳米粒子的吸收曲线最强,在65 °C得到的银纳米粒子的吸收曲线最弱,这说明了反应温度对银纳米粒子的制备具有重要影响,温度过高或过低均不利于银纳米粒子的形成。另外,在55 °C形成的银纳米粒子的吸收曲线最窄,说明在该温度下形成的银纳米粒子的粒径较均一。但是由于高于室温的条件需温度控制且耗能,不符合绿色化学理念,因此我们仍选择室温作为银纳米粒子的制备温度。

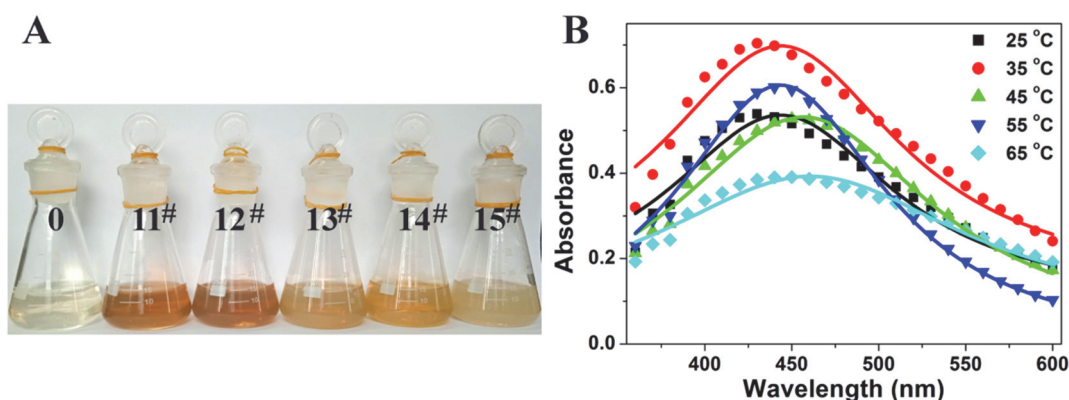


图4 (A) 在不同温度下由茶叶水还原 AgNO_3 制备的银纳米粒子的照片
(0: 空白茶叶水; 11#–15#: 25 °C、35 °C、45 °C、55 °C和65 °C);
(B) 在不同温度下由茶叶水还原 AgNO_3 制备的银纳米粒子的紫外-可见吸收光谱图

5.4 朗伯-比尔定律的验证研究

将由150 μL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 在室温下制备的银纳米粒子分别稀释为原浓度(定为 c)的1/2、1/4、1/8,以验证朗伯-比尔定律。由于银纳米粒子溶液在420 nm处具有较强的吸光度,故选择各溶液在420 nm处的吸光度与对应的浓度进行线性拟合,发现二者具有较好的线性关系($R=0.96$)(图5A),说明了朗伯-比尔定律是成立的。

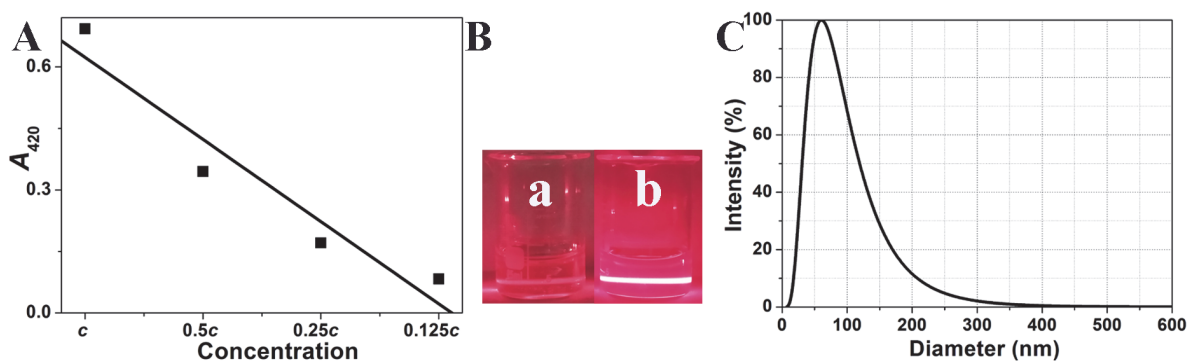


图5 (A) 不同稀释倍数银纳米粒子溶液的吸光度与浓度的线性拟合曲线图;
(B) 激光笔照射下的茶叶水和银纳米粒子溶液的现象图(a为茶叶水, b为银纳米粒子溶液);
(C) 银纳米粒子的动态光散射粒径结果图

5.5 丁达尔现象的展示

由于银纳米粒子是一种纳米胶体,其粒径远小于入射光的波长,故其对光具有较强的散射作用,其中丁达尔现象区别溶胶和分子分散体系最简单的方法。使用激光笔照射茶叶水,未观察到明显的光柱,但是当用激光笔照射银纳米粒子溶液时,可以观察到明显的光柱(图5B),说明了银纳米粒子在溶液中已经形成。

5.6 银纳米粒子粒径的测定

最后,利用激光粒度分析仪测定了银纳米粒子的粒径,发现其粒径主要分布在60.5 nm附近(图5C),该粒径为银纳米粒子的水合粒径,其真实粒径还需通过透射电子显微镜测定。

6 实验教学设计

(1) 预习(课外):提前2-3周给出实验内容,要求学生完成学习通上的实验预习材料;并查阅相关文献,对比各种银纳米粒子的制备方法;撰写规范的思维导图式实验预习报告,完成如下预习任务单;同时提出1-2个预习过程遇到的问题,发布在学习通上,供其他同学回答。

【预习任务单】

- 什么是银纳米粒子?有哪些用途?
- 银纳米粒子的制备方法有哪些?这些方法的优缺点是什么?
- 银纳米粒子的表征方法有哪些?本实验的银纳米粒子的表征方法有哪些?
- 茶叶中含有哪些还原性成分?
- 本实验银纳米粒子的制备方法是什么?其实验原理是什么?有什么优缺点?
- 本实验步骤有哪些?需要注意哪些事项?

通过一系列预习活动安排,可督促学生认真预习,培养学生归纳总结、查阅文献及发现问题和解决问题的能力。

(2) 教师课前准备:统计学生线上学习情况,分析学生预习中遇到的问题,为课堂有目的研讨做好准备工作,同时实验课前检查学生的实验预习报告并对学生预习情况进行评分。

(3) 课堂研讨(30 min): 基于学生课前预习情况, 进行针对性问题研讨, 先让学生回答预习任务单, 教师再补充; 接着采用问题导向式教学法进行实验内容讲授, 促使学生深度参与课堂研讨, 培养学生善于思考的能力; 通过各种银纳米粒子制备方法的对比, 让学生意识到本实验项目绿色化的重要性; 同时将我国在纳米科技的成就等思政元素适当融入研讨过程中, 培养学生的民族自豪感。此外, 请部分学生分享自己查阅的相关文献及体会, 进行前沿引领, 培养学生的语言表达能力和创新意识。

(4) 实操训练(150 min): 本文展示的实验内容较多, 可能在150 min内无法完成, 教师可根据实际情况选择合适的实验内容, 剩下的实验内容可由学生课下自主完成。3-4位学生组成实验小组进行如下实验内容: 茶叶水制备: 利用分光光度计研究茶叶水的含量、溶液pH值和反应温度对银纳米粒子制备的影响、朗伯-比尔定律和丁达尔现象的验证; 组内学生做好分工, 银纳米粒子的各合成条件的探究可同时进行。在实操过程中, 教师需不断进行巡查, 指出并纠正学生实验过程中的错误, 解答学生实操过程中的疑问, 最后对每位学生的操作表现进行评分。

(5) 实验结果处理及实验小论文撰写(课外): 实验后要求学生及时处理和分析实验数据, 指出实验存在的问题及改进的方法, 同时提交科研论文式的实验报告, 培养学生的实验数据分析能力和科研意识。

(6) 实验小结(线上): 对于学生实验报告中出现的共性问题在QQ群内进行讲解, 而对个别学生出现的问题则进行一对一辅导答疑, 从而加深学生对实验的理解。

该实验采用了线上线下混合式教学方法, 在课堂研讨中采用问题导向教学法进行教学, 并通过这些方法的实施, 能够充分调动学生参与实验教学的积极性, 督促学生自主预习实验, 根植绿色化学理念, 培养学生归纳总结、发现问题、解决问题、处理分析实验数据、语言表达等能力及锻炼学生的实践技能和良好的创新意识。

7 结语

本实验内容主要包括茶叶水的制备、银纳米粒子的制备及各种制备条件的影响研究、银纳米粒子的表征、朗伯-比尔定律和丁达尔现象的验证, 实验内容充实, 可操作性强, 贴近生活。在实验开始前, 学生需要自主完成学习通上的预习资料, 主动查阅相关文献, 提出自己的问题及撰写思维导图式预习报告, 可培养自主学习、归纳总结、查阅文献、发现问题和善于思考的能力。在课堂研讨中, 问题导向教学法的实施促使了学生深入参与实验教学, 督促学生积极思考问题, 培养学生发现问题和解决问题的能力, 锻炼学生的语言表达能力, 及增强良好的创新意识, 同时通过银纳米粒子各种制备方法的对比将绿色化学的理念根植于心。在实操训练过程中, 学生通过茶叶制备、溶液配制、银纳米粒子的制备、表征等操作, 锻炼实践技能及团队协作能力。在实验结束后, 学生利用Origin软件及时处理和分析实验数据, 撰写论文式实验报告, 培养数据处理和分析、文字表达能力及良好的科研意识。该实验提供了一个贴近生活的绿色化实验, 实验内容丰富且紧跟科研前沿, 锻炼了学生的实践技能, 培养了学生的自主学习、文献查阅、计算机应用能力、语言表达能力、思辨能力及综合运用知识的能力和好的创新意识, 利于调动学生的学习热情和学习能动性, 激发学生的创新热情, 有助于于高素质本科生的培养。

参 考 文 献

- [1] 王琼, 陈凯. 化学教学, 2013, 313 (4), 78.
- [2] 杨阳, 张浩, 刘阳. 江苏科技信息, 2020, 37 (34), 51.
- [3] 漆红兰, 刘晨, 范晓荔. 化学教育, 2014, 35 (10), 25.
- [4] 李东祥, 张晓芳, 韦伟玲, 张婧, 徐洁, 李春芳. 化学教育(中英文), 2020, 41 (16), 49.

- [5] 朱言宇, 秦雅馨, 朱黎雪, 吴越. 化工管理, **2021**, *602* (23), 9.
- [6] 康维刚, 徐大鹏, 江恒泽, 陈建. 化工新型材料, **2018**, *46* (8), 20.
- [7] 康晶晶, 双少敏, 董川, 李天栋, 张彦. 分析科学学报, **2021**, *37* (6), 837.
- [8] 喻敏. 化工时刊, **2015**, *29* (10), 13.
- [9] 彭红, 刘洋, 袁林, 张锦胜, 阮榕生. 现代化工, **2017**, *37* (7), 23.
- [10] 洪翔. 中国洗涤用品工业, **2021**, *249* (12), 43.
- [11] 牛丛丛, 汪越, 张禹佳, 吴小文, 杨淇霏. 现代盐化工, **2021**, *48* (3), 24.
- [12] 洪慈清, 孙语遥, 莫雯婧, 方云, 陈芳容, 桂芳泽, 关雄, 潘晓鸿. 中国农学通报, **2022**, *38* (23), 56.
- [13] 张俊, 许磊, 陶然, 虞琳, 姚平. 印染助剂, **2019**, *36* (11), 44.
- [14] 岳新霞, 蒋芳, 黄继伟, 陈宇岳. 上海纺织科技, **2014**, *42* (5), 45.