



# 中心科学实验

## 预习报告

\_\_\_\_系\_\_\_\_专业 学号\_\_\_\_ 姓名\_\_\_\_  
日期 2025.4.25 成绩\_\_\_\_ 指导教师\_\_\_\_

### Ag 纳米粒子的制备及应用

#### 1 实验目的

- (1) 了解 Ag 纳米粒子的常见合成方法；
- (2) 利用化学还原法制备 Ag 纳米粒子，并观察 Ag 纳米粒子形貌、尺寸与颜色的关系；
- (3) 利用吸光光度法测定 Ag 纳米粒子催化还原 4-硝基苯酚的反应动力学常数；

#### 2 实验原理

银纳米粒子(AgNPs)具有独特的光学、电学和催化特性，在多个领域展现出广泛的应用前景。目前，研究人员已开发出多种制备银纳米粒子的方法，其中化学还原法因其操作简便而被广泛采用。然而，在化学还原法的制备过程中，反应溶液中存在的各种物质分子会对银纳米粒子的纯度和形貌均匀性产生显著影响，这导致通过该方法制备的产品质量相对较低。

本实验采用  $\text{NaBH}_4$  化学还原法制备 AgNPs。该方法的原理是将含银无机盐与相应的还原剂( $\text{NaBH}_4$ )在液态环境中混合，将  $\text{Ag}^+$  还原为银原子(Ag)，随后银原子聚集形成银纳米粒子，最终获得单质银颗粒。此方法操作简便，并能在可控条件下合成银纳米粒子。

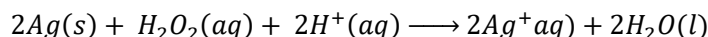
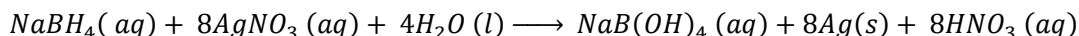
##### (1) AgNPs 的制备：

在一定量的柠檬酸钠、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{KBr}$  存在条件下，通过过量  $\text{NaBH}_4$  还原  $\text{AgNO}_3$  制备 AgNPs。

柠檬酸钠作为保护剂可与正在生长的 Ag 纳米颗粒表面上的  $\text{Ag}^+$  络合，使表面带负电，以此来防止纳米颗粒的聚集，同时过量的柠檬酸钠也可作缓冲剂。

$\text{H}_2\text{O}_2$  可以氧化反应中新形成的反应活性较大（表面能大）的 Ag 纳米颗粒，从而在  $\text{NaBH}_4$  的还原和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化间建立平衡，避免了 Ag 纳米粒子不受控制的生长。

$\text{KBr}$  可与 AgNPs 表面的  $\text{Ag}^+$  结合，形成  $\text{AgBr}$ ，进而阻止 AgNPs 的生长，进而控制其尺寸。因此，通过控制  $\text{KBr}$  的用量可调控 AgNPs 的尺寸。



将制备好的 AgNPs 用激光笔照射，可以观察到丁达尔现象。

##### (2) Ag NPs 的局域表面等离子体共振效应 (LSPR)

由电子海模型可知，当金属的自由电子因外力作用从表面迁移出时，库仑力会将其拉回。因此，电子趋于在金属表面来回运动，称这种运动状态为金属的表面等离子体振荡。

每种金属粒子都具有本征的等离子体振荡频率，如果照射到金属粒子表面的入射光的频率恰好与金属等离子体振荡的频率相匹配，电子会与入射光子发生强烈的共振，金属纳米粒子会吸收其周围光子的能量或辐射出与电子振荡频率相同的电磁波，这一现象被称为金属的局域表面等离子体共振 (LSPR)

本实验采用  $\text{NaBH}_4$  化学还原法制备 AgNPs，通过加入不同量的  $\text{KBr}$ ，可获得不同尺寸和形貌的 AgNPs。



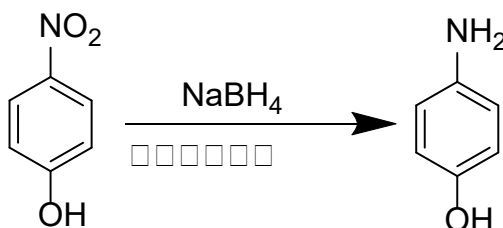
# 中心科学实验

## 预 习 报 告

\_\_\_\_系\_\_\_\_专业 学号\_\_\_\_ 姓名\_\_\_\_  
日期 2025.4.25 成绩\_\_\_\_ 指导教师\_\_\_\_

由于具有强烈的 LSPR 效应，这些AgNPs表现出不同的溶液颜色和紫外-可见吸收光谱。

### (3) AgNPs催化还原 4-硝基苯酚



#### Ag NPs 催化还原 4-硝基苯酚反应

4-硝基苯酚是一种有机污染物，常以 NaBH<sub>4</sub> 为还原剂的光催化反应去除。该反应在没有AgNPs存在的情况下，该反应非常缓慢。而在AgNPs存在的情况下，此反应显著加快。

4-硝基苯酚的紫外-可见特征吸收峰在 400 nm 处，4-氨基苯酚的紫外-可见特征吸收峰在 300 nm 处。在AgNPs催化下，4-硝基苯酚逐渐被还原，400 nm 的特征吸收峰逐渐减弱。同时，300 nm 处的特征吸收峰逐渐增强。

由于 4-硝基苯酚在 400 nm 处的吸光系数最大，可通过记录反应过程中 400 nm 处吸光度的变化来跟踪反应进程。实验中，4-硝基苯酚的吸光度采用分光光度计记录。根据朗伯-比尔定律：

$$A = \varepsilon bc$$

物质的吸光度与其浓度呈正比，因此，反应过程中反应物的吸光度的变化即代表反应动力学过程。当 NaBH<sub>4</sub> 浓度远超过 4-硝基苯酚浓度时，该反应可以近似认为一级反应。通过一级反应速率方程，可测定其表观反应速率常数 k。

一级反应的速率方程：

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc$$

积分得：

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = \ln \frac{A_t}{A_0} = -k(t - t_0)$$

将制备的不同颜色的AgNPs，分别用于催化该反应，比较不同尺寸的AgNPs的催化性能。

(注：k 与催化剂的浓度（或用量）有关。如果将 k 除以催化剂的用量，则可以得到单位催化剂的催化活性。)

## 3 实验风险评估及预防措施

### 3.1 化学品危险性评估及应急措施

#### (1) 硝酸银(AgNO<sub>3</sub>):



# 中心科学实验

## 预 习 报 告

系 \_\_\_\_\_ 专业 \_\_\_\_\_ 学号 \_\_\_\_\_ 姓名 \_\_\_\_\_  
日期 2025.4.25 成绩 \_\_\_\_\_ 指导教师 \_\_\_\_\_

危险性：氧化剂，与有机物接触可能引起火灾；对皮肤、眼睛有腐蚀性；对水生生物有毒性

预防措施：避免与皮肤、眼睛接触；远离可燃物；使用时佩戴手套和护目镜

应急措施：皮肤接触后立即用大量清水冲洗；若有不适感立即就医

### (2) 硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ ):

危险性：遇水或酸释放氢气，有爆炸危险；具有强还原性；对皮肤有腐蚀性

预防措施：避免接触水或酸；操作时保持通风；佩戴防护装备

应急措施：误食立即就医；皮肤接触立即用大量水冲洗

### (3) 4-硝基苯酚:

危险性：有毒物质，可通过皮肤吸收；可能导致肝肾损伤

预防措施：避免接触皮肤和眼睛；避免吸入粉尘；佩戴手套和口罩

应急措施：皮肤接触后用肥皂和水清洗；若吸入，移至通风处

### 3.2 设备危险性评估及应急措施

无。

### 3.3 操作过程危险性评估及应急措施

无。

## 4 实验部分

### 4.1 实验内容

#### (1) $\text{AgNPs}$ 的制备:

①取 5 个洁净的 50 mL 小烧杯，做上标记（1，2，3，4，5 号）。按下表试剂量，用移液管配置溶液。

②等溶液配置完后，将第 1 号烧杯中放在磁力搅拌器上，加入磁转子，接通电源，逐步加大搅拌速度使其混合均匀。

③准确加入 2.90 mL 纯水，在磁转子搅拌作用下搅拌均匀。

④用移液管准确移取 2.50 mL 0.005 mol/L  $\text{NaBH}_4$  并快速加入烧杯中，约 10s 左右，溶液颜色发生变化。

⑤保持搅拌的状态，直至溶液颜色不再发生变化为止。

⑥用磁力棒从烧杯中取出磁转子，依次用自来水和去离子水洗净，并用滤纸片吸干后备用。

⑦按上述方法，依次完成第 2-5 号烧杯中 $\text{AgNPs}$ 的制备

⑧对比不同合成条件下产物的颜色（拍照记录）。通过文献调研，了解 Ag 纳米粒子尺寸与颜色的对应关系。将制备好的 $\text{AgNPs}$ 分散液用激光笔照射，观察是否有丁达尔现象？

试剂	1	2	3	4	5
0.025mol/L 柠檬酸钠 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.0004mol/L $\text{AgNO}_3$ (mL)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00



# 中心科学实验

## 预 习 报 告

系 \_\_\_\_\_ 专业 \_\_\_\_\_ 学号 \_\_\_\_\_ 姓名 \_\_\_\_\_  
日期 2025.4.25 成绩 \_\_\_\_\_ 指导教师 \_\_\_\_\_

0.05mol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
0.00002mol/L KBr (mL)	0.00	0.80	1.20	1.50	1.80
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	2.90	2.10	1.70	1.40	1.10
0.005mol/L NaBH <sub>4</sub> (mL)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
样品编号	1	2	3	4	5

表一：不同尺寸AgNPs的合成条件

### (2) 吸收光谱测定

用蓝盒装好第 1-5 号AgNPs溶液、去离子水、废液杯，前往分光室。

采用 UV-2700i 紫外-可见分光光度计进行实验，以纯 H<sub>2</sub>O 作参比，绘制 400~700 nm 波长范围内样品的吸收光谱图，记录各样品的最大吸收峰位置。

### (3) AgNPs催化还原 4-硝基苯酚反应动力学常数测定

采用美普达可见分光光度计或 UV-2700i 紫外-可见分光光度计进行实验。

#### ① 探究第 2 号AgNPs溶液催化还原 4-硝基苯酚的反应

##### a) 先准备参比溶液：

取 1 支比色皿，用去离子水洗干净。用移液枪加入 1.50 mL 去离子水和 1.00 mL 第 2 号AgNPs溶液，用移液枪的洗头吸、排溶液数次，将溶液混合均匀后放入分光光度计中。

##### b) 再准备反应液：

另取 1 支比色皿，用去离子水洗干净。用移液枪依次加入 0.10 mL 0.002mol/L 的 4-硝基苯酚和 0.5 mL 0.1 mol/L 的 NaBH<sub>4</sub> 溶液，再加入 0.9 mL 去离子水和 1.00 mL 第 2 号AgNPs溶液，用移液枪的吸头吸、排溶液数次，将溶液混合均匀后放入分光光度计中。

以 400 nm 为检测波长，每隔 1 min 测一次吸光度值，记录实验数据，直至吸光度不再继续减小为止。

## 5 数据记录和处理（列表）

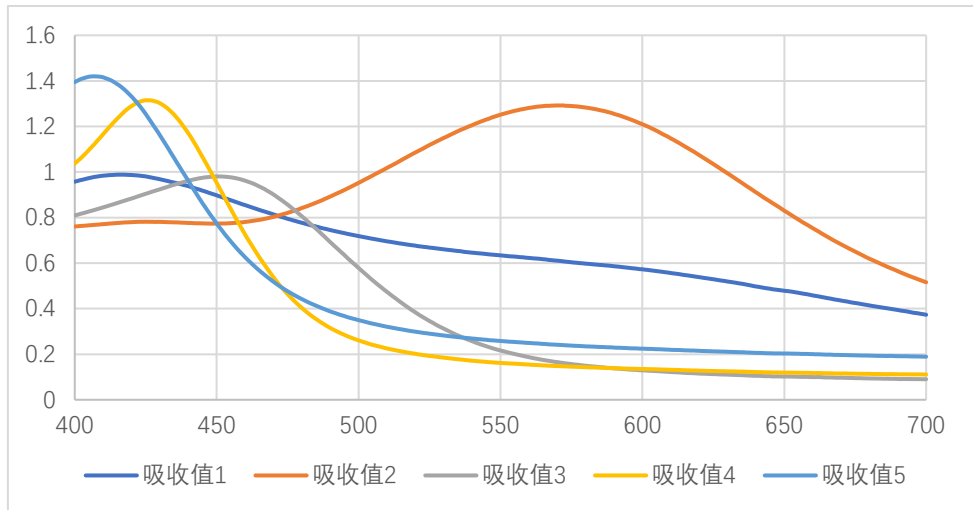


# 中心科学实验

## 预 习 报 告

系 \_\_\_\_\_ 专业 \_\_\_\_\_ 学号 \_\_\_\_\_ 姓名 \_\_\_\_\_  
日期 2025.4.25 成绩 \_\_\_\_\_ 指导教师 \_\_\_\_\_

### 5.1 数据记录:



样品编号	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
最大吸收峰位置 (nm)	416	573	451	426	407

表二：第 1-5 号样品溶液最大吸收峰位置 (nm) 表

t(min)	A	t(min)	A	t(min)	A
0	1.462	7	1.498	14	1.168
1	1.470	8	1.440	15	1.110
2	1.483	9	1.420	16	1.062
3	1.494	10	1.387	17	0.999
4	1.503	11	1.345	18	0.949
5	1.507	12	1.278	19	0.910
6	1.502	13	1.225	20	0.877

表三：第 2 号AgNPs催化还原 4-硝基苯酚数据记录表 ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ )

t(min)	A	t(min)	A	t(min)	A	t(min)	A	t(min)	A	t(min)	A	t(min)	A
0	1.184	7	1.185	14	1.175	21	0.999	28	0.877	35	0.593	42	0.523
1	1.185	8	1.185	15	1.139	22	0.962	29	0.761	36	0.586	43	0.515
2	1.185	9	1.185	16	1.139	23	0.952	30	0.740	37	0.582	44	0.514



# 中心科学实验

## 预习报告

系 \_\_\_\_\_ 专业 \_\_\_\_\_ 学号 \_\_\_\_\_ 姓名 \_\_\_\_\_  
日期 2025.4.25 成绩 \_\_\_\_\_ 指导教师 \_\_\_\_\_

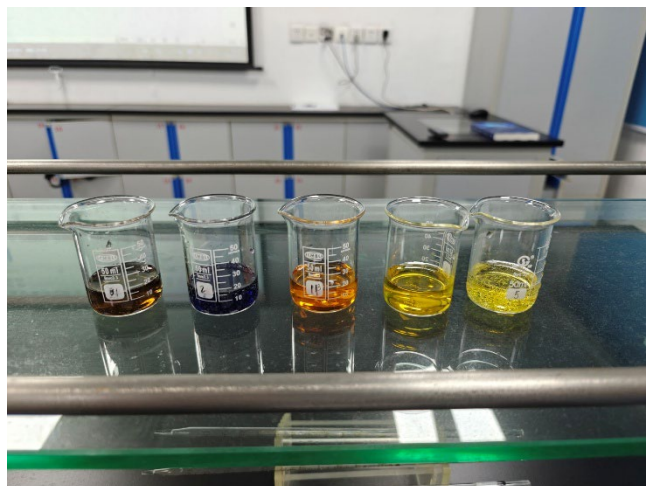
3	1.185	10	1.185	17	1.093	24	0.931	31	0.697	38	0.569		
4	1.185	11	1.185	18	1.064	25	0.903	32	0.685	39	0.556		
5	1.185	12	1.185	19	1.040	26	0.892	33	0.630	40	0.536		
6	1.185	13	1.183	20	1.026	27	0.884	34	0.531	41	0.531		

表四：第 4 号 AgNPs 催化还原 4-硝基苯酚数据记录表 ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ )

## 6 结果与讨论

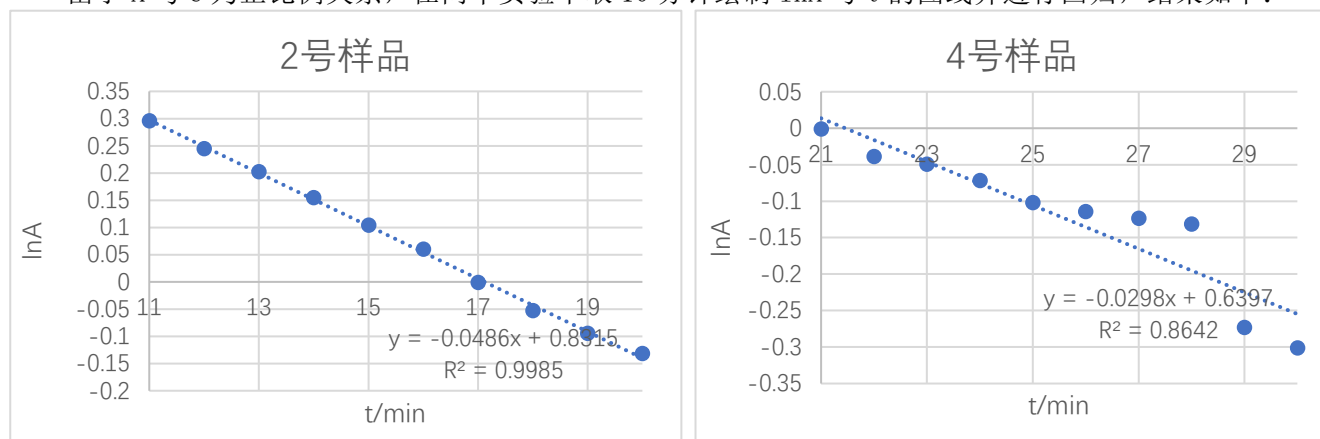
### 6.1 制备 Ag 纳米粒子

如理想中地完成了实验。制得 1-5 号样品溶液颜色如下图，相应地吸收曲线已在五中示出。观察其他组制备的样品，颜色略有不同，考虑到此纳米粒子形成过程受各种环境因素影响很大，不同设备加入的量也略有区别，应在合理范围内。



### 6.2 Ag 纳米粒子催化还原 4-硝基苯酚

由于 A 与 c 为正比例关系，在两个实验中取 10 分钟绘制  $\ln A$  与 t 的图线并进行回归，结果如下：







# 中心科学实验

## 预 习 报 告

系 \_\_\_\_\_ 专业 \_\_\_\_\_ 学号 \_\_\_\_\_ 姓名 \_\_\_\_\_  
日期 2025.4.25 成绩 \_\_\_\_\_ 指导教师 \_\_\_\_\_

斜率 ( $\text{min}^{-1}$ ) 的绝对值即为反应速率  $k$ 。

数据表明样品 2 的催化效果较好，而理论上样品 4 的粒径应当更小，催化效果应该较好，说明催化效果并不单一地取决于粒径。查阅资料可以发现，可能存在以下原因：

1. 过量的  $\text{Br}^-$  离子可能吸附在  $\text{Ag NPs}$  表面，钝化部分活性位点，降低了其单位表面积催化活性。样品 2 使用的  $\text{KBr}$  较少，表面受  $\text{Br}^-$  钝化的程度可能较低，保留了更高的本征活性；
2. 不同尺寸、形貌、聚集状态的  $\text{Ag NPs}$  具有不同的表面电子结构，这会影响电子转移效率，进而影响催化活性。样品 2 的电子结构可能恰好更有利于此反应。

### 7 思考题

**7.1 在  $\text{Ag}$  纳米粒子的合成过程中，柠檬酸钠的作用是什么？如果在实验中不加入柠檬酸钠，可能会出现什么情况？**

与正在生长的  $\text{Ag}^+$  络合，从而使其带负电荷，由于静电排斥使得纳米颗粒分散；同时柠檬酸钠可以起缓冲作用，可以稳定溶液的  $\text{pH}$ 。若不加入可能导致纳米粒子快速聚集成沉淀，不能得到分散的纳米粒子溶液，还可能使粒径分布变宽，形貌控制变差，产物质量降低。

**7.2 通过改变  $\text{KBr}$  的加入量可以调控  $\text{Ag}$  纳米粒子的尺寸，其原理是什么？如果在实验中完全不加入  $\text{KBr}$ ， $\text{Ag}$  纳米粒子的尺寸会如何变化？**

$\text{KBr}$  调控  $\text{Ag}$  纳米粒子尺寸的机制在于  $\text{Br}^-$  可与粒子表面  $\text{Ag}^+$  形成难溶  $\text{AgBr}$ ，阻碍粒子继续长大。增加  $\text{KBr}$  浓度会形成更多  $\text{AgBr}$  覆盖层，更强效地限制粒径增长。若不添加  $\text{KBr}$ ， $\text{Ag}$  纳米粒子将失去生长抑制因素，导致粒径增大且分布变宽。

**7.3 为什么不同尺寸的  $\text{Ag}$  纳米粒子在溶液中呈现不同的颜色？**

银纳米粒子在溶液中呈现的不同颜色主要源于表面等离子体共振效应 (SPR)。当光照射到银纳米粒子上时，粒子表面的自由电子会发生集体振荡，与特定波长的光发生共振吸收，而其他波长的光被散射或透射，从而呈现出特定颜色。这一过程高度依赖于纳米粒子的尺寸——小尺寸粒子 (10-20nm) 主要吸收蓝紫光，溶液呈黄色；随着粒径增大 (30-100nm)，吸收光谱逐渐红移，颜色从橙红色变为红褐色乃至蓝色。除尺寸外，粒子形状、聚集状态及周围介质的介电性质也会影响其光学特性，共同决定了我们所观察到的溶液颜色。这种尺寸可调的光学特性使银纳米粒子在多领域具有独特应用价值。

**7.4 在催化还原 4-硝基苯酚的实验中， $\text{Ag}$  纳米粒子的催化作用机制是什么？为什么不同尺寸的  $\text{Ag}$  纳米粒子表现出不同的催化性能？**

$\text{Ag}$  纳米粒子表面可以同时吸附  $\text{NaBH}_4$  (氢供体) 和 4-硝基苯酚 (氢受体)，硼氢根离子在  $\text{Ag}$  表面分解释放活性氢  $\text{Ag}$  纳米粒子提供电子传递的通道，促进 4-硝基苯酚的硝基 ( $-\text{NO}_2$ ) 被还原为氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 反应涉及电子转移和氢原子转移过程；

不同尺寸  $\text{Ag}$  纳米粒子催化性能差异的可能原因有：

1. 较小的纳米粒子具有更大的比表面积，提供更多的活性位点
2. 较小纳米粒子通常具有更高的表面能，活性更高

**7.5 硼氢化钠在银纳米粒子的合成、催化反应分别起到何种作用？**

在银纳米粒子合成中的作用：将  $\text{Ag}^+$  还原为  $\text{Ag}^0$ ；



# 中心科学实验

## 预 习 报 告

\_\_\_\_系\_\_\_\_专业 学号\_\_\_\_ 姓名\_\_\_\_  
日期 2025.4.25 成绩\_\_\_\_ 指导教师\_\_\_\_

---

在 4-硝基苯酚催化还原反应中的作用：提供还原 4-硝基苯酚所需的氢。

### 7.6 除了催化还原 4-硝基苯酚，Ag 纳米粒子在其他领域还有哪些潜在应用？

医疗与生物领域：银纳米粒子具有优异的广谱抗菌特性，可用于制备抗菌敷料、医疗器械涂层和消毒产品；作为药物递送系统，或通过光热效应直接杀死癌细胞；用于疾病诊断和生物分子检测，具有高灵敏度和特异性；利用其独特的光学特性用于细胞和组织成像等。

电子与材料科学：用于印刷电子和柔性电路的制造；透明导电薄膜的制备；提高光电转换效率；防止电磁干扰等。

消费品领域：抗菌、防臭服装和织物；延长保质期的抗菌包装材料；具有抗菌和防霉功能的涂层等。