

功能纳米银材料的可控制备及其 3 价铬离子可视化检测的研究

李 衡¹, 郭东安², 刘玉敏^{1*}, 胡翠霞¹, 张志昆¹, 赵 冰³

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司, 河北 石家庄 052160;

3. 白洋淀流域生态环境保障中心, 河北 保定 071051)

摘要:针对目前水溶液中铬离子检测中存在的问题,设计、合成了功能纳米银材料,并构建了水溶液中 Cr³⁺ 离子检测体系。考察了双氧水、柠檬酸三钠和聚乙烯吡咯烷酮对银纳米材料合成的影响。以功能银纳米材料为探针,初步考察了该探针在水溶液中 Cr³⁺ 离子的检测效果。研究表明,双氧水、柠檬酸三钠和聚乙烯吡咯烷酮浓度可以有效调控功能纳米银的合成,可调控制备 10~245 nm 粒径范围内的纳米银,不同粒径之间表现出不同颜色。当柠檬酸三钠、双氧水和聚乙烯吡咯烷酮浓度分别为 1.61×10⁻³、2.13×10⁻²、3.73×10⁻⁵ mol/L 时,所制备的功能化纳米银材料平均粒径为 16 nm,该功能材料对水溶液中 Cr³⁺ 离子具有较好的可视化检测效果。

关键词: 纳米银; 柠檬酸三钠; 双氧水; 聚乙烯吡咯烷酮; Cr³⁺ 离子

中图分类号: TB383; X83

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)05-0230-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.044

Controllable synthesis of functional silver nanomaterials for colorimetric detection of chromium (III) ions

LI Heng¹, GUO Dong-an², LIU Yu-min^{1*}, HU Cui-xia¹, ZHANG Zhi-kun¹, ZHAO Bing³

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology,

Shijiazhuang 050018, China; 2. Sinopec Shijiazhuang Refining & Chemical Company, Shijiazhuang 052160, China;

3. Baiyangdian Basin Ecological Environment Protection Center, Baoding 071051, China)

Abstract: Silver nanomaterial has special optical properties due to its diameter and morphology. It is widely used in bio-diagnosis and environmental monitoring. To address the existed issues in the detection of chromium ions in aqueous solutions, functional silver nanomaterial is designed and synthesized, and a detection system is constructed for Cr³⁺ ions in aqueous solution. The effects of hydrogen peroxide, trisodium citrate and polyvinylpyrrolidone on the synthesis of silver nanomaterial are investigated. Furthermore, using functional silver nanomaterial as probes, its detection effects on Cr³⁺ ions in aqueous solution are explored. The results show that the concentrations of hydrogen peroxide, trisodium citrate and polyvinylpyrrolidone can effectively control the synthesis of functional silver nanomaterials. By adjusting the concentrations of these three substances, the particle size of silver nanoparticles can be controlled in the range of 10~245 nm, and silver nanoparticles with different particle sizes exhibit different colors. The prepared functional silver nanomaterial has an average particle size of 16 nm when the concentrations of trisodium citrate, hydrogen peroxide and polyvinylpyrrolidone are 1.61×10⁻³ mol·L⁻¹, 2.13×10⁻² mol·L⁻¹ and 3.73×10⁻⁵ mol·L⁻¹, respectively, and this functional material has a good visual detection effect on Cr³⁺ ions in aqueous solution.

Key words: nano silver; trisodium citrate; H₂O₂; polyvinylpyrrolidone; Cr³⁺ ions

近年来,随着我国经济的快速发展,重金属在我国产业结构中占据着越来越重要的地位,在造福人类的同时,也在危害着人体健康与生态环境。在电镀、制革以及纺织染色等行业,含铬试剂被大量使用,其固体铬渣和含铬废水严重污染环境^[1-2]。因此,简单快速、便捷高效的水溶液中铬离子现场检测对于环境检测尤为重要,可实现生态环境和人体健康保护。

目前, Cr³⁺ 的检测方法主要有以下几种: 荧光法^[3]、紫外分光光度法^[4]、高效液相色谱法^[5]和功

能纳米材料检测^[6-8]等方法。荧光法、紫外分光光度法和高效液相色谱法检测灵敏度较高、准确度好,但操作复杂,需要专业技术人员操作。功能纳米材料的可视化检测方法因操作简单、方便和快捷等优点被广泛应用,主要有纳米金和纳米银功能材料,如 4-巯基苯甲酸修饰的纳米金功能材料,检测限达到 5 μmol/L^[6]; 巴韦林修饰的纳米金功能材料 Cr³⁺ 离子的检测限能够达到 25.2 nmol/L^[7]。Kailasa 等^[8]将柠檬酸盐和三聚氰胺用作纳米银表面改性的配体,对 Cr³⁺ 的检测限能够达到 0.52 μmol/L。

收稿日期: 2022-05-05; 修回日期: 2023-03-26

作者简介: 李衡(1997-),男,硕士生; 刘玉敏(1972-),女,博士,教授,研究方向为催化反应过程与工艺,通讯联系人, hslm0214@126.com。

纳米银较纳米金具有较好的光学特性,且价格低廉^[9-19]。因此,在环境监测和生物诊断中得到广泛应用^[20-25]。基于此,本研究拟开发新型的功能纳米银材料,并构建水溶液中 Cr^{3+} 检测方法。研究采用以硝酸银 (AgNO_3) 为银源,硼氢化钠 (NaBH_4) 为还原剂,双氧水 (H_2O_2) 为调控试剂,柠檬酸三钠和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为功能化试剂,制备了功能化纳米银材料,并研究了柠檬酸三钠、双氧水和聚乙烯吡咯烷酮浓度对纳米银制备的影响,初步考察了多种功能化纳米银对水溶液中 Cr^{3+} 检测效果。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

本实验所用的主要试剂包括:硝酸银(分析纯,天津赢达稀贵化学试剂厂);柠檬酸三钠(分析纯,天津市欧博凯化工有限公司);双氧水(分析纯,天津市欧博凯化工有限公司);硼氢化钠(分析纯,天津市欧博凯化工有限公司);聚乙烯吡咯烷酮(分析纯,国药上海化学试剂厂);硝酸铬(分析纯,西陇科学股份有限公司);4-硝基苯硫醇(分析纯,山东西亚化学工业有限公司);4-巯基苯甲酸(分析纯,山东西亚化学工业有限公司);2-氨基对苯二甲酸(分析纯,九鼎化学)。

1.2 主要仪器

双光束紫外-可见分光光度计(TU-1900,北京普析通用仪器有限公司);激光粒度仪(Nano-S90,英国马尔文公司);透射电镜(H-7500,日本日立公司)。

2 实验方法

2.1 功能化纳米银材料的制备

取 199 mL 超纯水于烧杯中,加入 1 mL 0.02 mol/L 的 AgNO_3 溶液,并依次间隔 2 min 加入 12 mL 0.034 mol/L 的柠檬酸三钠溶液、480 μL 质量分数 30% 的 H_2O_2 溶液、12 mL 0.000 7 mol/L 的 PVP 溶液、8 mg 的 NaBH_4 。待加入硼氢化钠后,溶液颜色变为黄色,反应 0.5 h 后溶液变为浅绿色,得到片状的纳米银溶液。

取 199 mL 超纯水于烧杯中,在快速搅拌的情况下,加入 1 mL 0.02 mol/L 的 AgNO_3 溶液,并依次加入终浓度为 $0 \sim 2.61 \times 10^{-3}$ mol/L 的柠檬酸三钠溶液。再依次间隔 2 min 加入 480 μL 质量分数 30% 的 H_2O_2 溶液、12 mL 0.000 7 mol/L 的 PVP 溶液和 8 mg 的 NaBH_4 ,继续搅拌反应 0.5 h。

同上,依次调控 H_2O_2 和 PVP 的浓度,浓度范围依次分别为 $0 \sim 3.91 \times 10^{-2}$ 、 $0 \sim 6.01 \times 10^{-5}$ mol/L。

2.2 功能化纳米银材料可视化检测 Cr^{3+} 可行性实验

取 3 支 5 mL 离心管,第 1 支加入 3 mL 纳米银溶液,其余分别加入 2.7 mL 纳米银溶液,第 2 支加入 300 μL 的超纯水,第 3 支加入 300 μL 的 10^{-2} mol/L 的 Cr^{3+} 溶液,振荡混合均匀, Cr^{3+} 在混合体系中终浓度为 10^{-3} mol/L,对比颜色变化,并利用紫外-可见分光光度计进行光谱扫描。

2.3 功能化纳米银材料可视化检测 Cr^{3+} 动态光散射实验

取 2 支 5 mL 的离心管,一支加入 3 mL 纳米银溶液,作为原液待测液,另一支加入 2.7 mL 纳米银溶液,并加入 300 μL 10^{-2} mol/L 的 Cr^{3+} 溶液,振荡混合均匀, Cr^{3+} 在混合体系中终浓度为 10^{-3} mol/L,对比颜色变化,并使用激光粒度仪进行粒径的动态光散射实验。

3 结果与分析

本实验采用氧化还原法制备功能化纳米银,该方法以硝酸银为银源,以硼氢化钠为还原剂,双氧水为调控试剂,柠檬酸三钠和聚乙烯吡咯烷酮为功能化试剂,可控地制备了 10~244 nm 的功能化纳米银材料。该功能化纳米银显示出光学特性并对水溶液中 Cr^{3+} 进行初步可视化检测。研究机理如图 1 所示。

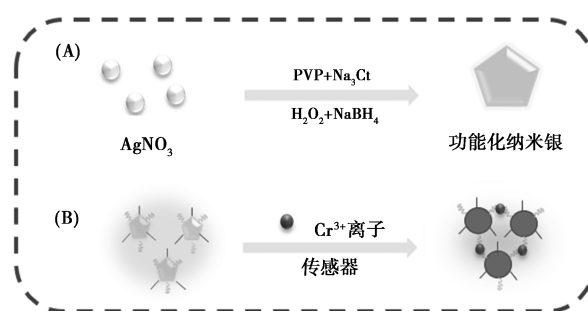
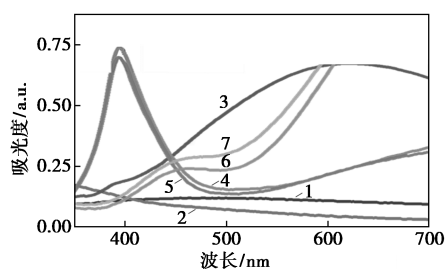


图 1 基于功能化纳米银材料制备及其可视化检测 Cr^{3+} 离子的研究机理图

由图 1 可知,在功能化纳米银材料的制备过程中,柠檬酸三钠作为还原剂和稳定剂。当加入 Cr^{3+} 溶液后, Cr^{3+} 与功能化纳米银材料发生反应,拉近了功能化纳米银材料之间的距离,破坏了功能化纳米银材料的溶液环境,使得溶液的颜色发生改变,由浅绿色变为橘红色,从而实现可视化检测 Cr^{3+} 的目的。

3.1 柠檬酸三钠对功能化纳米银材料可控制备的影响

为了得到最优的材料制备和检测条件,本部分研究了柠檬酸三钠对功能化纳米银材料的可控制备及其对 Cr^{3+} 可视化检测的影响。其中,保持其他反应物浓度及反应条件不变,改变柠檬酸三钠的浓度,由 0 mol/L 逐渐增加至 2.61×10^{-3} mol/L,不同柠檬酸三钠浓度下制备的功能化纳米银材料的紫外光谱见图 2。



1—0; 2— 5.56×10^{-4} mol/L; 3— 8.26×10^{-4} mol/L;
4— 1.1×10^{-3} mol/L; 5— 1.61×10^{-3} mol/L; 6— 2.12×10^{-3} mol/L;
7— 2.61×10^{-3} mol/L

图 2 不同柠檬酸三钠浓度下制备的功能化纳米银材料的紫外光谱图

如图 2 所示,不同柠檬酸三钠浓度下制备的功能化纳米银材料具有不同的紫外吸收峰,当柠檬酸三钠的浓度从 0 mol/L 增加至 5.56×10^{-4} mol/L 时,制备的功能化纳米银材料在波长为 300~500 nm 范围内未出现吸收峰,故在此浓度范围内制备的功能化纳米银材料不符合实验要求;当柠檬酸三钠的浓度增加至 8.26×10^{-4} mol/L 时,制备的功能化纳米银材料在 625 nm 处出现了吸光度为 0.6 的吸收峰,结合文献可知此波长下的纳米银材料多为三角形^[19],故不符合实验要求;当柠檬酸三钠浓度增大至 1.10×10^{-3} mol/L 和 1.61×10^{-3} mol/L 时,制备的功能化纳米银材料在 400 nm 处出现了吸光度为 0.75 的紫外吸收峰;而当柠檬酸三钠的浓度增大至 2.12×10^{-3} mol/L 和 2.61×10^{-3} mol/L 时,紫外吸收峰明显地向右偏移,故较优的柠檬酸三钠浓度在 $1.10 \times 10^{-3} \sim 1.61 \times 10^{-3}$ mol/L 之间。

为了进一步表征在不同柠檬酸三钠浓度下制备的功能化纳米银材料,利用激光粒度仪进行了 DLS 粒度分析,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,不同柠檬酸三钠浓度下制备的功能化纳米银材料平均粒径不同。不加入柠檬酸三钠时,制备的功能化纳米银材料为灰色,平均粒径为 197.2 nm;当柠檬酸三钠的浓度增加至 $5.56 \times$

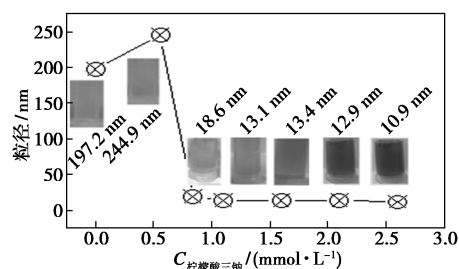
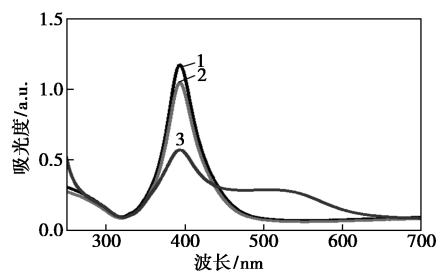


图 3 不同柠檬酸三钠浓度下制备的功能化纳米银材料的照片及 DLS 图

10^{-4} mol/L 时,功能化纳米银材料为灰色,平均粒径为 244.9 nm,结合之前浓度分析,这 2 组柠檬酸三钠浓度下制备的功能化纳米银材料粒径相差较大,不符合预期实验要求。当柠檬酸三钠浓度增加至 8.26×10^{-4} mol/L 时,功能化纳米银材料为黄色,平均粒径为 18.6 nm;而当柠檬酸三钠浓度增加至 1.10×10^{-3} 、 1.61×10^{-3} mol/L,功能化纳米银材料为浅绿色,平均粒径分别为 13.1、13.4 nm;而当柠檬酸三钠浓度增加至 2.12×10^{-3} mol/L 和 2.61×10^{-3} mol/L,功能化纳米银材料为蓝色,平均粒径分别为 12.9、10.9 nm。综合以上结果分析,当柠檬酸三钠浓度小于 8.26×10^{-4} mol/L 时,制备的功能化纳米银材料平均粒径较大,不能够满足实验要求,故柠檬酸三钠浓度应大于 8.26×10^{-4} mol/L。

为了进一步研究在不同柠檬酸三钠浓度下制备的功能化纳米银材料对快速、可视化检测 Cr^{3+} 的影响,本实验用不同浓度柠檬酸三钠制备的功能化纳米银材料检测 Cr^{3+} ,结果如图 4 所示。



1—AgNPs; 2—空白样品; 3— 10^{-3} mol/L Cr^{3+}

图 4 柠檬酸三钠浓度为 1.61×10^{-3} mol/L 制备的功能化纳米银材料对 Cr^{3+} 的紫外光谱图

如图 4 所示,浓度为 1.61×10^{-3} mol/L 下制备的功能化纳米银材料对 Cr^{3+} 的显色最为明显,且在 550 nm 处出现了新的吸收峰;柠檬酸三钠浓度分别为 0、 5.56×10^{-4} 、 8.26×10^{-4} 、 1.10×10^{-3} 、 2.12×10^{-3} 、 2.61×10^{-3} mol/L,所制备的功能化纳米银材料对 Cr^{3+} 的显色不明显,且在 550 nm 处未出现新的吸

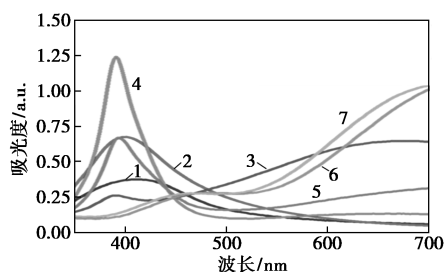
收峰。

综合对不同柠檬酸三钠浓度下制备的功能化纳米银材料的紫外光谱图、粒径分布 DLS 图和与 Cr^{3+} 的可视化检测比色图的分析,最终选择较优的柠檬酸三钠浓度为 $1.61 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

3.2 双氧水对功能化纳米银材料可控制备的影响

本部分实验研究了双氧水对功能化纳米银材料的可控制备及可视化检测 Cr^{3+} 的影响。保持其他反应物浓度及反应条件不变,柠檬酸三钠的浓度为 $1.61 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,改变双氧水的终浓度由 0 mol/L 逐渐增加至 $3.19 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

如图 5 所示,不同双氧水浓度下制备的功能化纳米银材料具有不同的紫外吸收峰,当双氧水的浓度为 0 mol/L 和 $5.53 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,制备的功能化纳米银材料吸光度较低,不利于检测;当浓度从 $1.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 增大至 $2.13 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,功能化纳米银材料的吸收峰峰形良好;当浓度为 $2.66 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 和 $3.19 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,功能化纳米银材料的吸收峰峰形不完整。结合以上对紫外光谱图的分析结果,选择较优的双氧水浓度在 $1.10 \times 10^{-2} \sim 2.13 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 之间。为了进一步表征不同双氧水浓度下制备的功能化纳米银材料,本部分实验利用激光粒度仪进行了 DLS 粒度分析,结果如图 6 所示。



1—0; 2— $5.53 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; 3— $1.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$;
4— $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; 5— $2.13 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$;
6— $2.66 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; 7— $3.19 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

图 5 不同双氧水浓度下制备的功能化纳米银材料的紫外光谱图

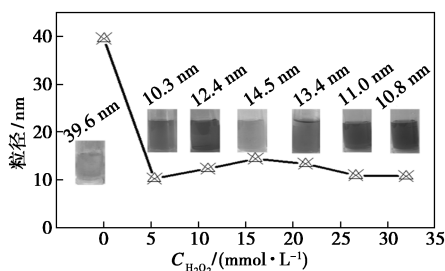
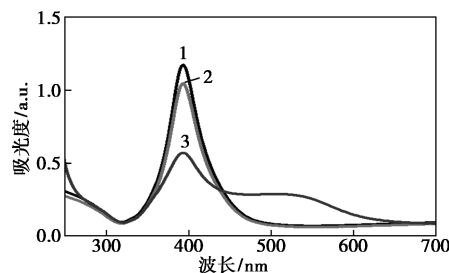


图 6 不同双氧水浓度下制备的功能化纳米银材料的照片及 DLS 图

由图 6 可知,不同双氧水浓度下制备的功能化纳米银材料平均粒径存在差异。图中从左到右双氧水的浓度分别为 0 、 5.53×10^{-3} 、 1.1×10^{-2} 、 1.6×10^{-2} 、 2.13×10^{-2} 、 2.66×10^{-2} 、 $3.19 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,粒径依次为 39.6 、 10.3 、 12.4 、 14.5 、 13.4 、 11.0 、 10.8 nm 。综合以上的结果分析,当双氧水浓度大于 $5.53 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,制备的功能化纳米银材料平均粒径较小,满足本实验要求。

为了进一步研究不同双氧水浓度下制备的功能化纳米银材料对快速、可视化检测 Cr^{3+} 的影响,用不同浓度双氧水制备的功能化纳米银材料,检测终浓度为 10^{-3} mol/L 的 Cr^{3+} 。

如图 7 所示,不同双氧水浓度下制备的功能化纳米银材料对 Cr^{3+} 的显色差别较大。图中双氧水的浓度依次为 0 、 5.53×10^{-3} 、 1.1×10^{-2} 、 1.6×10^{-2} 、 2.13×10^{-2} 、 2.66×10^{-2} 、 $3.19 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,浓度为 $2.13 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 下制备的功能化纳米银材料对 Cr^{3+} 的显色最为明显,由浅绿色变为橘红色,颜色出现了较大的变化且在 550 nm 处出现了新的吸收峰。



1—AgNPs; 2—空白样品; 3— $10^{-3} \text{ mol/L Cr}^{3+}$

图 7 双氧水浓度为 $2.13 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 制备的功能化纳米银材料对 Cr^{3+} 的紫外光谱图

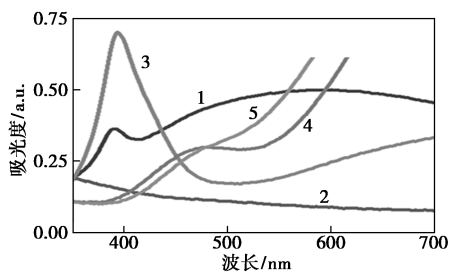
综合对不同双氧水浓度下制备的功能化纳米银材料的紫外光谱图、粒径分布 DLS 图和与 Cr^{3+} 的可视化检测比色图的分析,最终选择较优的双氧水浓度为 $2.13 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

3.3 聚乙烯吡咯烷酮对功能化纳米银材料可控制备的影响

本部分实验研究了聚乙烯吡咯烷酮对功能化纳米银材料的可控制备及可视化检测 Cr^{3+} 的影响。保持其他反应物浓度及反应条件不变,固定柠檬酸三钠的浓度为 $1.61 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,双氧水浓度为 $2.13 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,改变聚乙烯吡咯烷酮的终浓度由 0 mol/L 增加至 $6.01 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

如图 8 所示,不同聚乙烯吡咯烷酮浓度下制备的功能化纳米银材料具有不同的紫外吸收峰,当聚

乙烯吡咯烷酮的浓度为 0 mol/L 时,制备的功能化纳米银材料吸光度较小;当浓度增加至 2.53×10^{-5} mol/L 时,制备的功能化纳米银材料未出现吸收峰;当浓度增大至 3.73×10^{-5} mol/L 时,制备的功能化纳米银材料在 400 nm 处出现了吸光度为 0.75 左右的紫外吸收峰;随着浓度增大至 4.9×10^{-5} mol/L 和 6.01×10^{-5} mol/L 时,未出现吸收峰,故此时较优的聚乙烯吡咯烷酮浓度为 3.73×10^{-5} mol/L。



1—0; 2— 2.53×10^{-5} mol/L; 3— 3.73×10^{-5} mol/L;
4— 4.9×10^{-5} mol/L; 5— 6.01×10^{-5} mol/L

图 8 不同聚乙烯吡咯烷酮浓度下制备的功能化纳米银材料的紫外光谱图

为了进一步表征不同聚乙烯吡咯烷酮浓度下制备的功能化纳米银材料,本实验利用激光粒度仪进行 DLS 粒度分析,结果如图 9 所示。

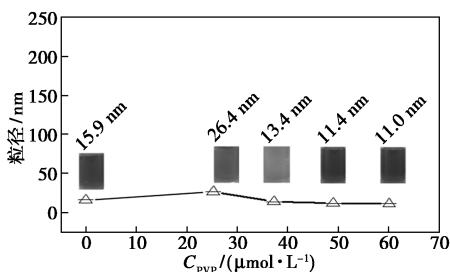


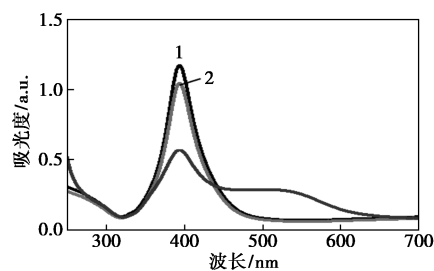
图 9 不同聚乙烯吡咯烷酮浓度下制备的功能化纳米银材料的照片及 DLS 图

由图 9 可知,不同聚乙烯吡咯烷酮浓度下制备的功能化纳米银材料平均粒径存在差异。聚乙烯吡咯烷酮的浓度依次为 0、 2.53×10^{-5} 、 3.73×10^{-5} 、 4.9×10^{-5} 、 6.01×10^{-5} mol/L,平均粒径分别为 15.9、26.4、13.4、11.4、11.0 nm。综合以上结果分析,当聚乙烯吡咯烷酮浓度大于 2.53×10^{-5} mol/L 时,制备的功能化纳米银材料平均粒径较小,满足实验要求。

为了进一步研究不同聚乙烯吡咯烷酮浓度下制备的功能化纳米银材料对快速、可视化检测 Cr^{3+} 的影响,用不同聚乙烯吡咯烷酮浓度制备的功能化纳米银材料检测终浓度为 10^{-3} mol/L 的 Cr^{3+} 。

如图 10 所示,不同聚乙烯吡咯烷酮浓度下制备

的功能化纳米银材料对 Cr^{3+} 检测的显色差别较大。图中聚乙烯吡咯烷酮的浓度依次为 0、 2.53×10^{-5} 、 3.73×10^{-5} 、 4.9×10^{-5} 、 6.01×10^{-5} mol/L,当浓度为 3.73×10^{-5} mol/L 下制备的功能化纳米银材料对 Cr^{3+} 的显色最为明显,且在 550 nm 处出现了新的吸收峰。



1—AgNPs; 2—空白样品; 3— 10^{-3} mol/L Cr^{3+}

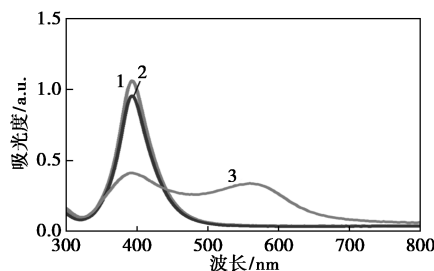
图 10 聚乙烯吡咯烷酮浓度为 3.73×10^{-5} mol/L 制备的功能化纳米银材料对 Cr^{3+} 离子的紫外光谱图

综合对不同聚乙烯吡咯烷酮浓度下制备的功能化纳米银材料的紫外光谱图、DLS 粒径分布图和与 Cr^{3+} 的可视化检测比色图的分析,最终选择较优的聚乙烯吡咯烷酮浓度为 3.73×10^{-5} mol/L。

3.4 功能化纳米银材料可视化检测 Cr^{3+} 机理的可行性分析

本部分实验在功能化纳米银材料可控制备的基础上,进一步考察了功能化纳米银材料是否能够有效地检测水溶液中的 Cr^{3+} 离子。

由图 11 可知,样品 a 在 400 nm 处有紫外吸光度为 1.1 的吸收峰,样品 b 在 400 nm 处的吸光度为 0.9;样品 c 溶液颜色为橘红色,在 400 nm 和 550 nm 处的吸光度为 0.45 和 0.4。研究结果表明, Cr^{3+} 加入后功能化纳米银材料产生聚集,溶液颜色及紫外吸收峰发生明显变化,功能化纳米银材料检测 Cr^{3+} 的机理是可行的。



1—AgNPs; 2—空白样品; 3— 10^{-3} mol/L Cr^{3+}

图 11 Cr^{3+} 离子的加入对功能化纳米银材料的颜色及紫外吸收峰影响的紫外光谱图

3.5 DLS 和 TEM 分析

为验证 Cr^{3+} 的加入对功能化纳米银材料聚集状态的影响,本部分实验对图 11 样品 a 和 c 进行了 DLS 粒度分布分析,结果如图 12 所示。

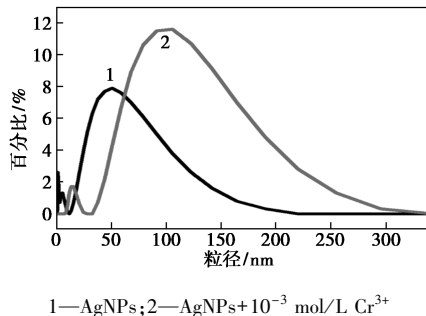


图 12 Cr^{3+} 离子的加入对功能化纳米银材料粒径影响的 DLS 图

由图 12 通过对比可知,功能化纳米银材料的平均粒径为 16 nm,粒径主要分布在 10.52~25.37 nm 之间;加入 Cr^{3+} 的功能化纳米银材料的平均粒径为 300 nm,粒径主要分布在 95.07~356.2 nm 之间。通过实验表明, Cr^{3+} 加入后功能化纳米银材料发生聚集,2 组样品的平均粒径及粒径分布发生明显变化,进一步验证了功能化纳米银材料检测 Cr^{3+} 的机理可行。

为进一步证明 Cr^{3+} 对功能化纳米银材料的聚集作用,本部分实验对图 11 样品 a 和 c 进行 TEM 透射电镜分析,结果如图 13 所示。

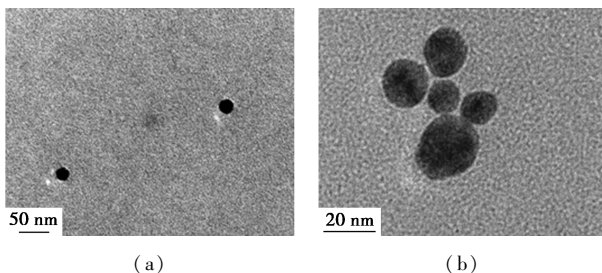


图 13 Cr^{3+} 离子的加入对功能化纳米银材料形貌影响的 TEM 图

由图 13(a) 可知,制备的功能化纳米银材料处于分散状态,呈片状五边形结构;由图 13(b) 可知,加入 Cr^{3+} 的功能化纳米银材料在 TEM 下处于聚集态,功能化纳米银材料之间的距离被拉近,实验结果表明,加入 Cr^{3+} 可以使功能化纳米银材料团聚,这也进一步验证了功能化纳米银材料可视化检测 Cr^{3+} 机理的可行性。

4 结论

本研究合成了功能纳米银材料,并构建了水溶

液中 Cr^{3+} 离子的可视化检测体系,具体结论如下。

(1) 当双氧水和聚乙烯吡咯烷酮浓度分别为 2.13×10^{-2} 、 3.73×10^{-5} mol/L 时,柠檬酸三钠浓度依次由 0 增大至 2.61×10^{-3} mol/L,所制备的纳米银粒径范围为 10~244 nm,溶液颜色分别为无色、浅绿色和蓝色。

(2) 当柠檬酸三钠和聚乙烯吡咯烷酮浓度分别为 1.61×10^{-3} 、 3.73×10^{-5} mol/L 时,双氧水浓度依次由 0 增大至 3.19×10^{-2} mol/L,制备的纳米银粒径范围为 10~39 nm,溶液颜色分别为黄色、浅绿色、浅灰色和蓝色。

(3) 当柠檬酸三钠和双氧水浓度分别为 1.61×10^{-3} 、 2.13×10^{-2} mol/L,聚乙烯吡咯烷酮浓度依次由 0 增大至 6.01×10^{-5} mol/L 时,所制备的纳米银粒径范围为 11~26 nm,溶液颜色分别为蓝色、无色、浅绿色和蓝色。

(4) 制备过程中柠檬酸三钠、双氧水和聚乙烯吡咯烷酮浓度分别为 1.61×10^{-3} 、 2.13×10^{-2} 、 3.73×10^{-5} mol/L 时,所制备的纳米银对 Cr^{3+} 产生较高的响应信号。

(5) 制备的功能化纳米银材料平均粒径为 16 nm,可实现对水溶液中 Cr^{3+} 的可视化检测。

制备过程简单快捷、可操作性强,制得的功能化纳米银材料稳定性高,为后续实验提供了材料保证。

参考文献

- [1] Jabariyan S, Zanjanchi M A. Colorimetric detection of cadmium ions using modified silver nanoparticles [J]. *Applied Physics A*, 2019, 125: 872-881.
- [2] Chen Y, Lee I L, Sung Y M, et al. Triazole functionalized gold nanoparticles for colorimetric Cr^{3+} sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188: 354-359.
- [3] Lv R G, Chen S W, Gao Y. A selective fluorescence probe based on benzothiazole for the detection of Cr^{3+} [J]. *Heterocyclic Communications*, 2017, 23: 389-394.
- [4] Yan Z, Ling J, Xu C, et al. Determination of chromium(III) ion in water samples by UV-Vis spectrometry based on benzyl-functionalized benzimidazolylidene ligand [J]. *Water Science & Technology Water Supply*, 2018, 18(5/6): 2018032.
- [5] Ae A, Ek A, Akb C, et al. A facile and synergetic strategy for electrochemical sensing of rutin antioxidant by Ce-Cr doped magnetite @ rGO [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 275: 125298.
- [6] Zhang Z, Ye X, Liu Q, et al. Colorimetric detection of Cr^{3+} based on gold nanoparticles functionalized with 4-mercaptobenzoic acid [J]. *Journal of Analytical Science & Technology*, 2020, 11: 10-16.

- [7] Karami C, Mehr S Y, Deymehkar E, *et al.* Naked eye detection of Cr^{3+} and Ni^{2+} ions by gold nanoparticles modified with ribavirin [J]. *Silicon*, 2018, 10: 1755–1761.
- [8] Kailasa S K, Chandel M, Mehta V N, *et al.* Influence of ligand chemistry on silver nanoparticles for colorimetric detection of Cr^{3+} and Hg^{2+} ions [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 195: 120–127.
- [9] Tang B, Xu S, Hou X, *et al.* Shape evolution of silver nanoplates through heating and photoinduction [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 646–653.
- [10] Li X, Zhang J, Xu W. H., *et al.* Mercaptoacetic acid-capped silver nanoparticles colloid: Formation, morphology, and SERS activity [J]. *Langmuir*, 2003, 19: 4285–4290.
- [11] Loganathan C, Muthukrishnan K, John S A. Colorimetric and “turn-on” fluorescence detection of saccharin using silver nanoparticles-graphene oxide composite [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 341: 129967.
- [12] Chen Y, Lu C. Surface modification on silver nanoparticles for enhancing vapor selectivity of localized surface plasmon resonance sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 135: 492–498.
- [13] Aja B, Era C. Optical sensors based on silver nanoparticles for determination of pharmaceuticals: An overview of advances in the last decade [J]. *Talanta*, 2020, 217: 121071.
- [14] Jackson J B, Halas N J. Silver nanoshells: Variations in morphologies and optical properties [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 2743–2746.
- [15] Freitag N, Rosenmann D, Korampally V. A facile route towards large area self-assembled nanoscale silver film morphologies and their applications towards metal enhanced fluorescence [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 249: 549–557.
- [16] Zhang L, Li L. Colorimetric detection of hydrogen peroxide using silver nanoparticles with three different morphologies [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(37): 6691–6695.
- [17] Fan Y, Man S Q. Fabrication, Optical properties and SERS spectra of silver semishells arrays [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 399/400/401: 538–542.
- [18] Huang Li, Yuan Cai, Chen Wen, *et al.* Comparison of triangular silver nanoprisms with different capping agents and structural size for H_2O_2 etching-based biosensors [J]. *Nano*, 2018, 13: 1850022.
- [19] Zhang Q, Na L, Goebel 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: 18931–18939.
- [20] Surya B, Syed A, Thomas A M, *et al.* Rapid colorimetric detection of mercury using silver nanoparticles in the presence of methionine [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 228: 117712.
- [21] Proposito P, Burratti L, Venditti I. Silver Nanoparticles as colorimetric sensors for water pollutants [J]. *Chemosensors*, 2020, 8: 26–54.
- [22] Pan J, Tang X, Li Y. Pulse potential method-assisted construction and regulation of a trivalent chromium conversion coating on hot-dip coated steel sheet [J]. *Corrosion Science*, 2020, 176: 109026.
- [23] Yang Z, Liu H, Li J, *et al.* High-throughput metal trap: Sulfhydryl-functionalized wood membrane stacks for rapid and highly efficient heavy metal ion removal [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 15002–15011.
- [24] Mohan D, Singh K P, Singh V K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 135: 280–295.
- [25] Goebel J, Qiao Z, Le H, *et al.* Monitoring the shape evolution of Silver Nanoplates: A marker study [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 124: 567–570. ■

巴斯夫投资生产锂离子电池负极粘合剂

近日,巴斯夫宣布将通过改造位于江苏省和广东省的两套现有的分散体装置,投资生产两类水性负极粘合剂:基于改性苯乙烯-丁二烯共聚物乳液(SBR)的 Licity[®]和 Basonal Power[®]。新投资的产品预计于 2023 年中投产。

锂离子电池负极粘合剂虽然在电芯材料中占比较小,但对电池的性能和稳定性有着重要的影响。巴斯夫所生产的粘合剂是专为克服锂离子电池的应用限制而设

计,如低温下的性能表现。它们是具备高胶体稳定性的水性粘合剂,与羧甲基纤维素(CMC)等辅助粘合剂的相容性好。巴斯夫所产粘合剂的特点是出色的加工性能和卓越的涂布性能;此外,它们还具有优良的机械性能和电化学性能。

巴斯夫的分散体业务部在中国运营着 3 套生产装置,位于江苏和广东的分散体生产基地分别于 2002 年和 2012 年开始运营。(单嘉依)