

Study on Preparation and Electrocatalytic Properties of Dendritic Nano Silver Prepared by Electrodeposition

Zhiying Miao¹, Xia Qin², Xueguang Shao¹, Qiang Chen³

¹State Key Laboratory of Medicinal Chemical Biology, Nankai University, Tianjin

²School of Geography and Tourism, Qufu Normal University, Rizhao Shandong

³The Key Laboratory of Bioactive Materials, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin

Email: mzy@mail.nankai.edu.cn

Received: Jul. 20th, 2016; accepted: Aug. 5th, 2016; published: Aug. 9th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Dendritic nanostructure silver material was synthesized on the surface of gold foil under the condition of being immersed in AgNO₃ solution by electro deposition method at room temperature, with applied voltage (-0.3 V), electrodeposition time (60 s), electrolyte containing KNO₃ (0.1 M) and AgNO₃ (20 mm). The prepared materials were characterized by SEM, TEM, XRD, EDX methods. The dendritic nano silver crystal structure and formation mechanism were analysed according to the characterization results. Compared with bare Au electrodes without any modification, the Au electrode modified with silver nano material has an obvious reduction peak of hydrogen peroxide at -0.35 V. It is proved that the dendritic nano silver has a good catalytic effect on the reduction of hydrogen peroxide.

Keywords

Electrodeposition Method, Dendritic Nanostructure Silver, Hydrogen Peroxide

电沉积法制备树枝状纳米银及其电催化性能研究

苗智颖¹, 秦霞², 邵学广¹, 陈强³

¹南开大学药物化学生物学国家重点实验室, 天津

²曲阜师范大学地理与旅游学院, 山东 日照

³南开大学生物活性材料教育部重点实验室, 天津

Email: mzy@mail.nankai.edu.cn

收稿日期: 2016年7月20日; 录用日期: 2016年8月5日; 发布日期: 2016年8月9日

摘要

采用电沉积法室温条件下在浸入 AgNO_3 溶液的金箔表面制备了树枝状纳米银材料, 施加电压为 -0.3 V 、电沉积时间为 60 s 、电解液含 KNO_3 (0.1 M)和 AgNO_3 (20 mM), 所制备的纳米材料利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射分析(XRD)、能量色散X射线光谱(EDX)等方法进行表征, 根据表征结果分析了树枝状纳米银的晶体结构和形成机制; 与未作任何修饰的裸Au电极相比, 修饰了银纳米材料的Au电极对 H_2O_2 有明显的响应, 在 -0.35 V 处出现明显的还原峰, 证明树枝状纳米银对 H_2O_2 的还原有良好催化作用。

关键词

电沉积法, 树枝状纳米银, 过氧化氢

1. 引言

新型金属纳米材料由于其优异的物理化学性质和广泛的应用前景得到了研究者广泛的关注[1]-[3]。目前的研究表明金属纳米材料的尺寸、形状和形貌与它们的性质和应用有直接关系, 因此设计特定大小、形状和形貌的纳米材料是目前研究的热点[4]-[7], 其中具有自组装分层结构和可重复超级结构的树枝状纳米材料具有迷人的吸引力[8] [9], 并且在非平衡体系中观察到的生长过程的基本模式不仅为研究无序系统提供了自然框架, 同时也为对形貌高度依赖的结构的研究提供了工具[10] [11]。到目前为止, 金属树枝状纳米材料的合成一般采用电化学或物理化学方法, 例如电化学金属沉积[12]、 γ -射线辐射法[13]、紫外光照射还原法[14]、溶剂热法[15]、湿化学法[16]、丙酮混合溶剂路线法[17]等。其中大部分合成过程需加入表面活性剂、聚合物或模板, 但这些物质经常强烈吸附在产物表面, 导致产物不纯或对某些应用产生重要的影响, 因而限制了材料的应用[18] [19]。同时, 模板的使用使得合成过程更加复杂, 限制了纳米材料的大量合成[20]。因此找到一种不需要模板和表面活性剂的合成方法具有重要的意义。

电化学沉积法已经被证明在金属纳米材料合成中具有高效、高产量的特点[21], 但是常规的电沉积法经常需要引入表面活性剂或者模板[22]-[24]。在之前的研究中, 我们使用玻碳电极作为基底, 用电沉积法制备了树枝状纳米银材料, 为树枝状纳米银的制备提供了一种简单可行的方法[25] [26]。在本研究中我们在浸入 AgNO_3 溶液的金箔表面通过计时电流法得到了表面“洁净”的树枝状纳米银材料, 整个过程不需要修饰电极表面、不需要引入模板和表面活性剂。

2. 实验部分

实验中所用试剂均为分析纯, 整个实验过程均使用去离子水。

2.1. 树枝状纳米银的制备

在 283 电化学工作站上用三电极体系电沉积树枝状纳米银。金箔作为电沉积的基底, 浸入电解液的

面积为 0.196 cm^2 ，空白 Ag 电极作为对照，其浸入电解液的面积为 0.0707 cm^2 ；Ag/AgCl (饱和 KCl) 电极作为参比电极，Pt 丝作为对电极。20 mL 电解液中含 0.1 M KNO_3 和 20 mM AgNO_3 。电沉积过程在静止电解液中进行，施加电压 $-0.3 \text{ V (vs Ag/AgCl)}$ ，电沉积时间 60 s 。

2.2. 树枝状纳米银的表征

XRD 分析采用 Cu-K α 射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)，将电沉积有纳米银样品的电极在乙醇中超声 30 min ，使银纳米粒子充分分散于乙醇溶液中，取 $20 \text{ }\mu\text{L}$ 溶液滴加到载玻片上进行 XRD 分析，以防止金基底的影响；然后用透射电镜专用碳膜铜网捞取所得胶体，在空气中干燥后进行 TEM 分析。

2.3. 电化学测试

电化学测试使用 283 电化学工作站，采用常规三电极测试系统，测试前电解液通氮气十分钟，测试在室温 25°C 下进行。将沉积有 Ag 树枝状纳米材料的电极作为工作电极，Pt 丝作为对电极，Ag/AgCl (饱和 KCl) 作为参比电极。检测在 $20 \text{ mL PBS (pH 7.0)}$ 中进行，CV 扫描速率为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。计时电流测量电压选用 $-0.2 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 树枝状纳米银的表征

图 1(a) 是电沉积后形成的树枝状纳米银的 SEM 照片。可以看出树枝状结构的纳米银覆盖在基片表面，其结构规整，类似水杉树枝。整个树枝状结构长约 $8 \text{ }\mu\text{m}$ ，主干和分支的直径均为 $70\sim 80 \text{ nm}$ ，高阶的分支和树叶状结构的尺寸可以达到几个纳米。侧枝相对主干的生长角度为 60° ，表明银枝状晶体优先沿着某个方向生长。X 射线衍射(XRD) 表征结果如图 1(b) 所示，在衍射角 2θ 为 38.0° ， 44.2° ， 64.3° ， 77.2° 时分别对应 Ag 的(111)，(200)，(220)，(310) 处的衍射峰，所有峰位置均与 JCPDS 卡上数据一致(JCPDS No. 420783)，说明银纳米粒子的形成[15]。

使用能量色散 X 射线光谱仪分析了树枝状结构的化学成分，结果如图 2 所示。Ag 峰出现在 3、22、25 位置处，树枝状纳米结构仅由银元素组成，不含其它杂质元素(Cu、C 等元素推测来源于制样所使用的铜网)，由元素定量分析得到银纳米线中 Ag 含量约为 $96.0 \text{ wt}\%$ 。

我们用 TEM 进一步分析了枝状纳米结构的形貌，结果如图 3 所示，图 3(a) 是低分辨率下的 TEM 图，进一步证实了银纳米材料的树枝状结构。SAED 的点状衍射花样(图 3(b)) 表明此时的银枝晶为单晶。图 3(c)、图 3(d) 是图 3(a) 中的一个侧枝的局部放大图，显示出明显的分支状结构，并且表面粘附有一些银纳米粒子。图 3(d) 是同一树枝结构的顶部的一个小分支，可以看出其结晶度相对较差，看上去类似许多纳米晶体以间断连接的方式构成。

为了得到晶体结构的进一步信息，我们采用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM) 对晶体结构进行了分析。结果如图 4 所示。其中图 4(a)、图 4(b) 是图 3(c) 中枝状结构的 HRTEM 分析。图 4(a) 是枝状结构中叶片和分支连接处的 HRTEM 图，白色方框标明了叶片与分支的连接部位，连接部位自然，没有明显的区别，这表明叶片和分支所属的聚合物同属于同一晶系，晶体取向相同(如白色箭头所示)；图 4(b) 是单独的一个叶片，可以看出除了叶片顶端微小的取向差异外，所有晶体的晶向基本取向一致，这表明形成的银聚合物并不是简单的物理堆积，而是晶体生长的过程。在图 4(c)、图 4(d) 中进一步证明了图 3(d) 中结晶度相对较差的结论。

从图 4(c) 中可以看出明显的多晶结构，图 4(d) 可以看出叶片顶部正在组装的小聚合物。根据上述情形可以得知，一旦自组装过程中的位移形成，两个微聚合物中间的分界面几乎消失，并且两个微聚合物

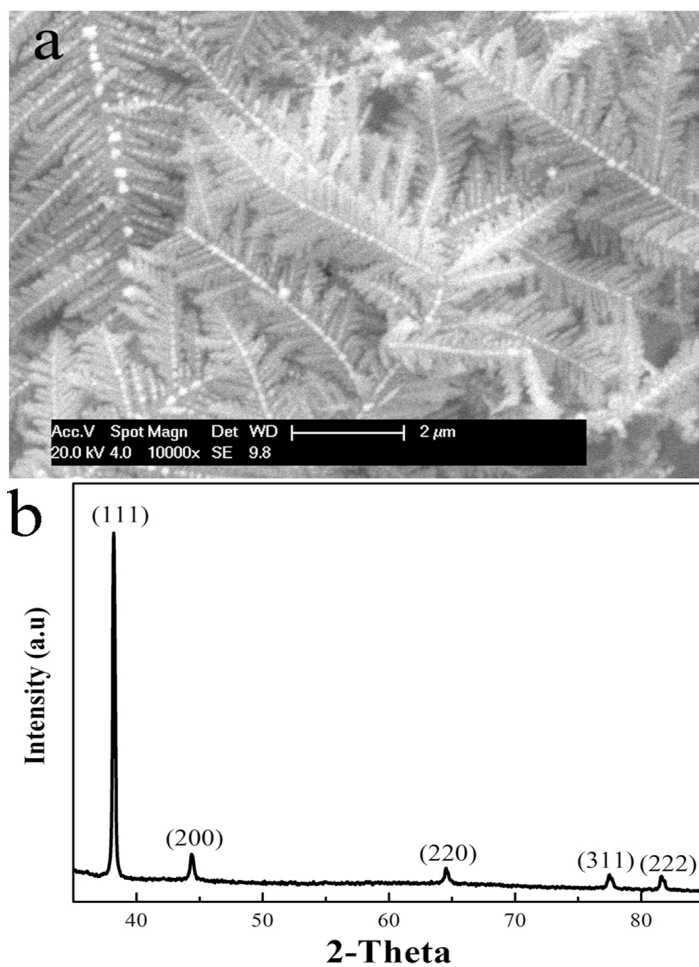


Figure 1. (a) Typical SEM image of the dendritic Ag nanostructure; (b) XRD pattern of the bulk dendrites

图 1. (a) 树枝状纳米银的 SEM 图; (b) 树枝状纳米银 XRD 分析

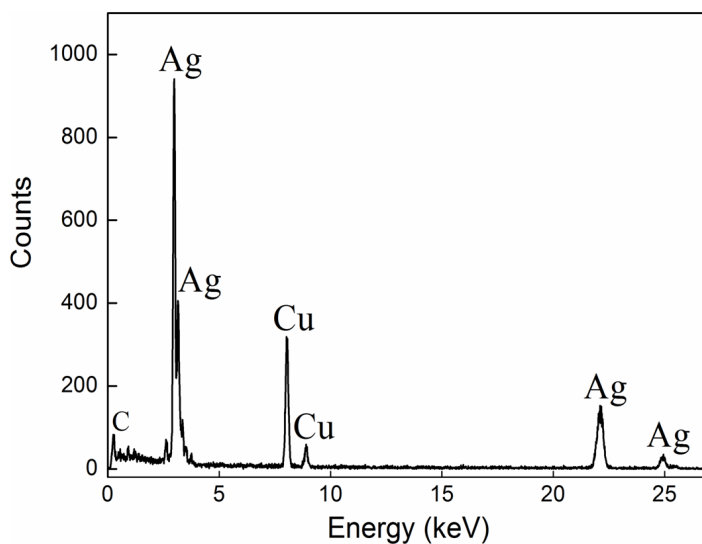


Figure 2. EDX of the Ag dendritic nanostructure

图 2. 树枝状纳米银的 EDX 分析

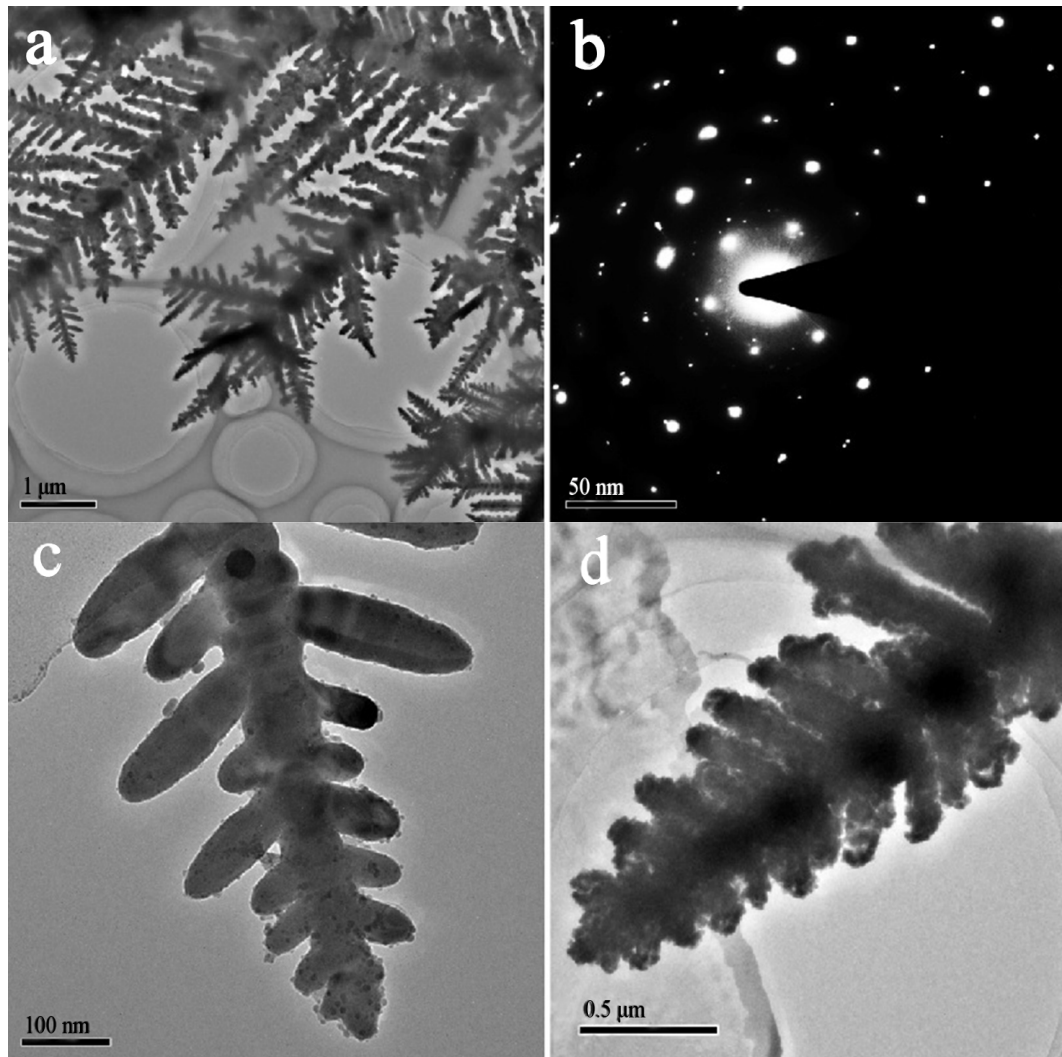
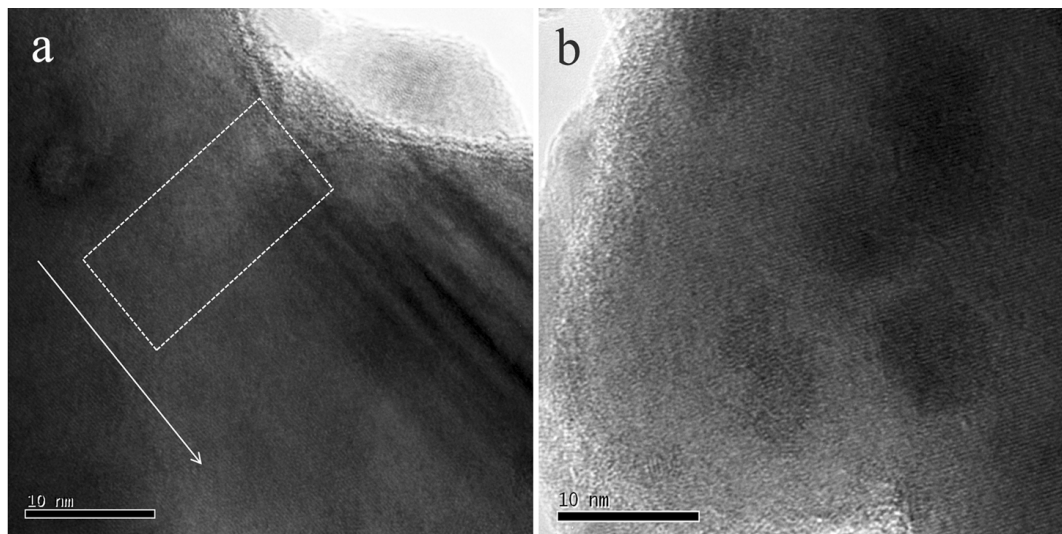


Figure 3. TEM image of a typical Ag dendrite
图 3. 树枝状纳米银的 TEM 分析



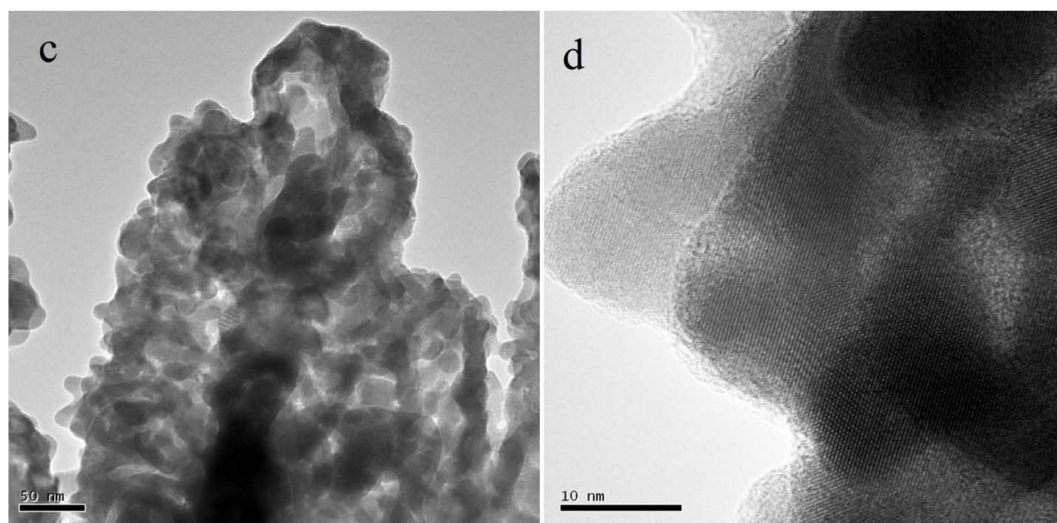


Figure 4. HRTEM images of the Ag nanodendrite in Figure 3(c), 3(d)

图 4. 图 3(c)、(d)中树枝状纳米银的 HRTEM 图

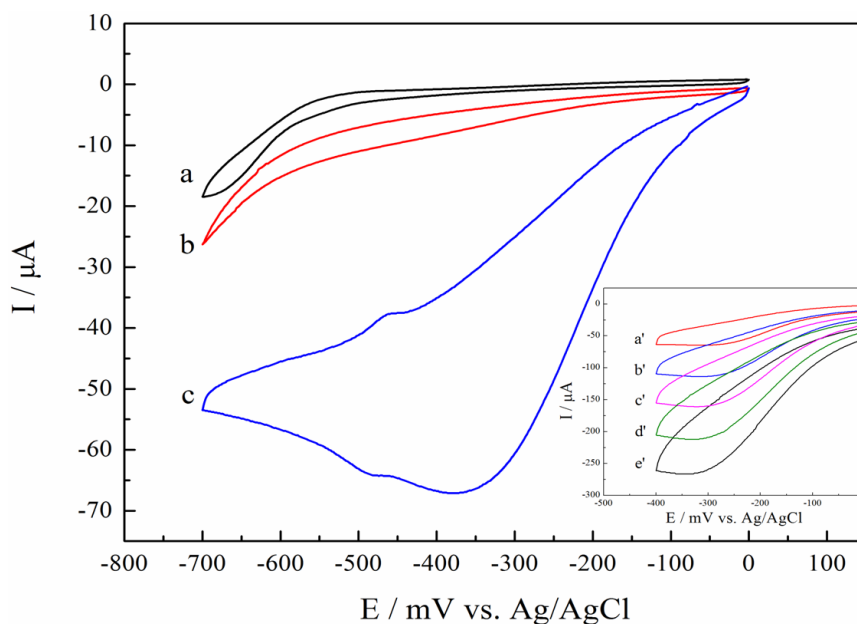


Figure 5. Cyclic voltammograms for (a) bare Ag electrode; (b) Au electrode and (c) Ag dendrite-modified Au electrode

图 5. Ag 电极(a)、Au 电极(b)、树枝状纳米银修饰的 Au 电极(c)的循环伏安图

形成同样的晶向，最终多晶聚合物结构转变成单晶结构。因此我们可以给出一个合理的解释，即顶端不完善的多晶结构是由于生长时间过短，并且晶体的生长与定向附着有关。从热力学角度来说自发定向附着的驱动力来源于消除表面的较高的自由能，附着后的结果是降低了表面的自由能[27]。

3.2. 树枝状纳米银对 H_2O_2 还原的催化能力

我们选用循环伏安法比较了 Ag 电极、Au 箔和树枝状纳米银修饰的 Au 电极对 H_2O_2 的电催化能力，结果如图 5 所示。从图中可以看出纳米银修饰后的 Au 电极在 -0.35 V 处出现明显的还原峰，而 Ag 和 Au 电极上 H_2O_2 的还原峰非常微弱，可以忽略。内图为纳米银修饰的 Au 电极在 $0.1\text{ M pH } 7.0\text{ PBS}$ 、扫描速

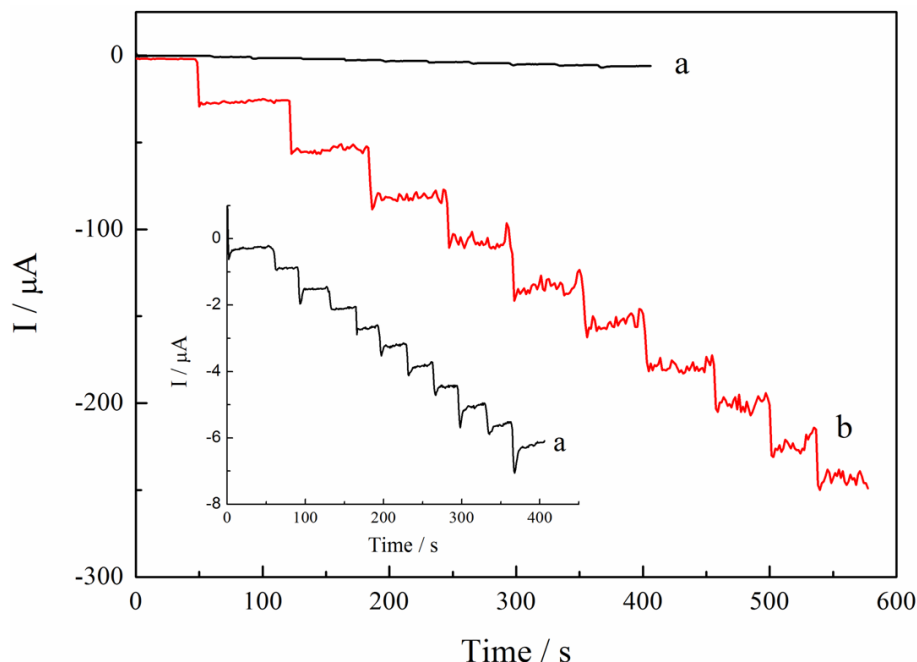


Figure 6. Amperometric responses at bare Ag electrode (a) and Ag dendrite-modified Au electrode (b)

图 6. Ag 电极(a)和银纳米材料修饰后的 Au 电极(b)的计时电流曲线

率 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下不同 H_2O_2 浓度(a'1 mM, b'2 mM, c'3 mM, d'4 mM, e'5 mM)的循环伏安图, 随着 H_2O_2 浓度的升高, 还原电流逐渐增大, 结果证明树枝状纳米银对 H_2O_2 的还原有催化作用。

在确认了对 H_2O_2 还原催化能力后, 我们用银纳米材料修饰的电极对溶液中的 H_2O_2 进行了检测, 电极的修饰条件为 -0.3 V 下在含 0.1 M KNO_3 和 20 mM AgNO_3 的电解液中电沉积 60 s 。在 -0.2 V 条件下的计时电流曲线如图 6 所示, 内图为 a 曲线的放大图。

与未作任何修饰的裸 Ag 电极相比, 修饰了银纳米材料的 Au 电极对 H_2O_2 有明显的响应, 这可能与 Ag 纳米材料优异的点催化活性和巨大的表面积有关。

4. 结论

在本文中我们用一种简单、快捷且廉价的方法在金箔上制备了树枝状银纳米材料, 在这个过程中没有引入任何模板, 并且提前未对金箔表面做任何修饰。树枝状纳米银结构的电化学形成机制主要是 Ag 原子的瞬间成核和各向异性生长, 这个过程受电解条件的影响。所得的树枝状纳米银材料具有较大的比表面积和较高的电催化活性, 对 H_2O_2 有良好的还原催化能力, 可应用于相关物质的检测分析。

基金项目

感谢国家自然科学基金(81273993)对本文研究工作的资助。

参考文献 (References)

- [1] Xu, C., Wang, B. and Sun, S. (2009) Dumbbell-Like Au-Fe₃O₄ Nanoparticles for Target-Specific Platin Delivery. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 4216-4217. <http://dx.doi.org/10.1021/ja900790v>
- [2] Ceconello, A., Lu, C. H., Elbaz, J. and Willner, I. (2013) Au Nanoparticle/DNA Rotaxane Hybrid Nanostructures Exhibiting Switchable Fluorescence Properties. *Nano Letters*, **13**, 6275-6280. <http://dx.doi.org/10.1021/nl403884w>
- [3] Clayton, D.A., Benoist, D.M., Zhu, Y. and Pan, S. (2010) Photoluminescence and Spectroelectrochemistry of Single

- Ag Nanowires. *ACS Nano*, **4**, 2363-2373. <http://dx.doi.org/10.1021/nn100102k>
- [4] Qian, H.-S., Antonietti, M. and Yu, S.-H. (2007) Hybrid "Golden Fleece": Synthesis and Catalytic Performance of Uniform Carbon Nanofibers and Silica Nanotubes Embedded with a High Population of Noble-Metal Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, **17**, 637-643. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200600657>
- [5] Rosi, N.L. and Mirkin, C.A. (2005) Nanostructures in Biodiagnostics. *Expert Review of Molecular Diagnostics*, **105**, 1547-1562. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.200528279>
- [6] Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q. and Li, Y. (2005) A General Strategy for Nanocrystal Synthesis. *Nature*, **437**, 121-124. <http://dx.doi.org/10.1038/nature03968>
- [7] Ge, J., Lee, H., He, L., Kim, J., Lu, Z., Kim, H., *et al.* (2009) Magnetochromatic Microspheres: Rotating Photonic Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 15687-15694. <http://dx.doi.org/10.1021/ja903626h>
- [8] Qiu, R., Zhang, X.L., Qiao, R., Li, Y., Kim, Y.I. and Kang, Y.S. (2007) CuNi Dendritic Material: Synthesis, Mechanism Discussion, and Application as Glucose Sensor. *Chemistry of Materials*, **19**, 4174-4180. <http://dx.doi.org/10.1021/cm070638a>
- [9] Sun, X. and Hagner, M. (2007) Novel Preparation of Snowflake-Like Dendritic Nanostructures of Ag or Au at Room Temperature via a Wet-Chemical Route. *Langmuir*, **23**, 9147-9150. <http://dx.doi.org/10.1021/la701519x>
- [10] Fang, J.X., You, H.J., Kong, P., Yi, Y., Song, X.P. and Ding, B.J. (2007) Dendritic Silver Nanostructure Growth and Evolution in Replacement Reaction. *Crystal Growth & Design*, **7**, 864-867. <http://dx.doi.org/10.1021/cg0604879>
- [11] Xiao, J.P., Xie, Y., Tang, R., Chen, M. and Tian, X.B. (2001) Novel Ultrasonically Assisted Templated Synthesis of Palladium and Silver Dendritic Nanostructures. *Advanced Materials*, **13**, 1887-1891. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200112\)13:24<1887::AID-ADMA1887>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200112)13:24<1887::AID-ADMA1887>3.0.CO;2-2)
- [12] Gao, X. and Jiang, L. (2004) Biophysics: Water-Repellent Legs of Water Striders. *Nature*, **432**, 36. <http://dx.doi.org/10.1038/432036a>
- [13] Yang, Q., Wang, F., Tang, K., Wang, C., Chen, Z. and Qian, Y. (2003) The Formation of Fractal Ag Nanocrystallites via γ -Irradiation Route in Isopropyl Alcohol. *Materials Chemistry & Physics*, **78**, 495-500. [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00379-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00379-6)
- [14] Zhou, Y., Yu, S.H., Wang, C.Y., Li, X.G., Zhu, Y.R. and Chen, Z.Y. (1999) A Novel Ultraviolet Irradiation Photoreduction Technique for the Preparation of Single-Crystal Ag Nanorods and Ag Dendrites. *Advanced Materials*, **11**, 850-852. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199907\)11:10<850::AID-ADMA850>3.0.CO;2-Z](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199907)11:10<850::AID-ADMA850>3.0.CO;2-Z)
- [15] Wei, G.D., Nan, C.W., Deng, Y. and Lin, Y.H. (2003) Self-Organized Synthesis of Silver Chainlike and Dendritic Nanostructures via a Solvothermal Method. *Chemistry of Materials*, **15**, 4436-4441. <http://dx.doi.org/10.1021/cm034628v>
- [16] Wen, X., Xie, Y.-T., Cheung, M.W.M., Cheung, K.Y., *et al.* (2006) Dendritic Nanostructures of Silver: Facile Synthesis, Structural Characterizations, and Sensing Applications. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, **22**, 4836-4842. <http://dx.doi.org/10.1021/la060267x>
- [17] Han, Y., Liu, S., Han, M., Bao, J. and Dai, Z. (2009) Fabrication of Hierarchical Nanostructure of Silver via a Surfactant-Free Mixed Solvents Route. *Crystal Growth & Design*, **9**, 3941-3947. <http://dx.doi.org/10.1021/cg900066z>
- [18] He, Y., Wu, X., Lu, G. and Shi, G. (2006) A Facile Route to Silver Nanosheets. *Materials Chemistry & Physics*, **98**, 178-182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.008>
- [19] Caswell, K.K., Bender, C.M. and Murphy, C.J. (2003) Seedless, Surfactantless Wet Chemical Synthesis of Silver Nanowires. *Nano Letters*, **3**, 667-669. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0341178>
- [20] Huang, S., Ma, H., Zhang, X., Yong, F., Feng, X., Pan, W., *et al.* (2005) Electrochemical Synthesis of Gold Nanocrystals and Their 1D and 2D Organization. *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 19823-19830. <http://dx.doi.org/10.1021/jp052863q>
- [21] Qiu, R., Cha, H.G., Hui, B.N., Shim, Y.B., Zhang, X.L., Qiao, R., *et al.* (2009) Preparation of Dendritic Copper Nanostructures and Their Characterization for Electroreduction. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 15891-15896. <http://dx.doi.org/10.1021/jp904222b>
- [22] Duan, G., Cai, W., Luo, Y., Li, Z. and Li, Y. (2006) Electrochemically Induced Flowerlike Gold Nanoarchitectures and Their Strong Surface-Enhanced Raman Scattering Effect. *Applied Physics Letters*, **89**, Article ID: 211905. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2392822>
- [23] Qiu, T., Wu, X.L., Mei, Y.F., Chu, P.K. and Siu, G.G. (2005) Self-Organized Synthesis of Silver Dendritic Nanostructures via an Electroless Metal Deposition Method. *Applied Physics A*, **81**, 669-671. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-005-3263-8>
- [24] Kaniyankandy, S., Nuwad, J., Thinaharan, C., Dey, G.K. and Pillai, C.G.S. (2007) Electrodeposition of Silver Nanodendrites. *Nanotechnology*, **18**, 4879-4884. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/12/125610>

- [25] Qin, X., Wang, H., Wang, X., Miao, Z., Fang, Y., Chen, Q., *et al.* (2011) Synthesis of Dendritic Silver Nanostructures and Their Application in Hydrogen Peroxide Electroreduction. *Electrochimica Acta*, **56**, 3170-3174.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.058>
- [26] Qin, X., Miao, Z., Fang, Y., Zhang, D., Ma, J., Zhang, L., *et al.* (2012) Preparation of Dendritic Nanostructures of Silver and Their Characterization for Electroreduction. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, **28**, 5218-5226.
<http://dx.doi.org/10.1021/la300311v>
- [27] Alivisatos, A.P. (2000) Naturally Aligned Nanocrystals. *Science*, **289**, 736-737.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.289.5480.736>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>