

液相还原法制备纳米 Ag 粉的研究*

陈闻超** 程继贵*** 叶楠敏 刘岩

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 分别以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和一种复合物作表面保护剂、水合肼作还原剂,通过液相还原法制备出 Ag 粉,考察了保护剂的品种、用量以及还原条件等对所制备的 Ag 粉粒度及形貌的影响。结果表明:采用本试验的液相还原法,可以制备出具有纳米粒度的 Ag 颗粒,且复合保护剂的使用可以减小 Ag 颗粒的粒度;当复合保护剂与 Ag 离子摩尔比为 1:1 时,所得的纳米 Ag 粉形状接近球形、平均粒度约为 16nm,且粒度分布范围窄。通过控制工艺,可以获得纯度高、分散性好的纳米 Ag 粉。

关键词: Ag 粉;纳米颗粒;液相还原法;复合保护剂

Preparation of nanosized silver powders by a liquid-phase reduction method

Chen Wenchao, Cheng Jigui, Ye Nanmin, Liu Yan

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract: By using polyvinyl pyrrolidone and a compound agent and using hydrazine hydrate as surface reducing agent, nanosized silver powders were successfully prepared by liquid-phase reduction method. The effect of the type and dosage of the surface protective agent and reaction conditions on the particle size and morphology of the fabricated Ag powders were studied, respectively. The results indicate that nanosized Ag powders with spherical shape can be successfully prepared by the above phase reduction methods. The use of the composite surface protective agent can reduce the particle size of the silver. Spherical Ag particles with average particle size of about 16nm with narrow particle size distribution range can be prepared when the molar ratio of composite protective agent to silver ion is 1:1. Nanosized silver powders with high purity and good dispersion can be finally obtained by controlling preparation process.

Key words: silver powders; nanosized particles; liquid-phase reduction method; composite protective agents

纳米 Ag 粉具有纳米材料所特有的表面积大、表面能高、高度不饱和性和很高的化学反应活性及 Ag 的高导电性、导热性及催化活性等性能,广泛应用于超导材料、微电子、光电子、医药以及催化等领域。在不同的应用场合,对纳米 Ag 粉的粒度及粒度分布范围常有着不同的要求,而粒度分布范围窄的球形纳米 Ag 粉因其具有突出的导电性、导热性、

杀菌性和催化性而受到高度重视^[1-4]。

目前,制备纳米 Ag 粉的主要方法有物理和化学方法。物理方法主要有微波法、辐射法、喷雾热分解法以及高能球磨法等^[5-8],物理方法因设备仪器要求较高,生产成本也较高。化学还原法是目前制备纳米 Ag 粉最常用的方法,主要有溶胶-凝胶法、微乳液法以及液相还原法等^[9-11]。其中,液相还原

* 科技部中小企业创新基金项目(2012KJCX1405)

** 陈闻超(1988-),男,硕士。wcchen88@sina.com

*** 通讯作者:程继贵(1963-),男,教授。E-mail: jgcheng63@sina.com

收稿日期:2013-07-16

法具有工艺和设备简单、操作方便、生产成本低且易于实现产业化等优点,成为当前纳米 Ag 粉研制的热点之一。但由于液相还原法制备纳米 Ag 粉存在着制备出的 Ag 粉粒度分布不均匀、收集率低、杂质含量较高以及颗粒易团聚等问题,限制了其在工业大规模生产中的推广和应用^[12]。

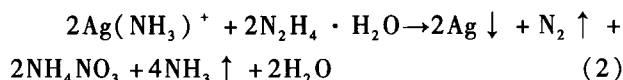
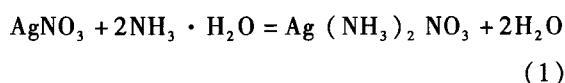
为了改善纳米 Ag 粉的粒度及粒度分布,本文作者尝试采用在液相还原法工艺过程中添加一些具有保护作用的有机物来控制纳米 Ag 粉的团聚,并研究复合表面保护剂对纳米 Ag 粉粒度大小和粒度分布的影响,通过控制制备工艺,在一定的工艺条件下得到高纯度的纳米 Ag 粉。

1 试验

1.1 纳米 Ag 粉的合成

试验中所用的化学试剂(分析纯)为:硝酸银,水合肼溶液,氨水,聚乙烯吡咯烷酮(PVP),复合保护剂(自行研制,由十二烷基磺酸钠、聚乙烯吡咯烷酮等组成)等。试验使用的仪器设备有:79HW-1 型恒温磁力搅拌器,ZK-82A 型真空干燥箱,80-2 型电动离心机,KQ-50E 超声波清洗器。

将硝酸银溶于蒸馏水中配制成 0.01 mol/L 的溶液,加入复合保护剂,充分搅拌后得到混合液。将适量水合肼溶于蒸馏水中,滴加氨水调节溶液 pH 值至 11,充分搅拌后得到还原液。将配好的还原液置于高速搅拌器上,加热至 40℃,以一定速度向其中滴加含硝酸银的混合液;滴加完成之后继续搅拌 30 min,再静置 2 h。当混合液滴入还原液中,发生的化学反应方程式如下:



反应完的溶液装入真空管中通过离心机离心分离出粉末,倒掉真空管上层的溶液后,经过一定的洗涤工艺,将最终收集到的粉末进行清洗并于 313 K 下真空干燥 2 h,得到纳米 Ag 粉。液相还原法制备纳米 Ag 粉的工艺流程如图 1 所示。

试验中,在其它反应条件相同的前提下,分别在不加保护剂、加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为单一保护剂以及加入复合保护剂 3 组条件下进行还原反应,观察最终制得的纳米 Ag 粉形状和粒度,3 组分

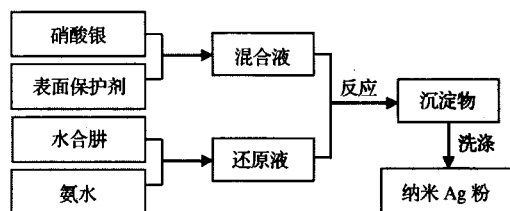


图 1 液相还原法制备纳米 Ag 粉工艺流程

Fig. 1 Flow chart of the preparation nanosize silver powders by liquid-phase reduction method

别编号为 A、B 和 C。

1.2 测试和表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)分别对在不加保护剂、加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为单一保护剂以及加入复合保护剂 3 组不同条件下制得纳米 Ag 粉的物相进行分析;采用场发射透射电子显微镜(FE-TEM)分别对 3 组纳米 Ag 粉的形貌、粒度及粒度分布范围进行观测。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 2 为制得的 3 组粉末的 X 射线衍射谱图。由图 2 可以看出:纳米 Ag 粉的吸收峰都很尖锐,与 JCPDS 卡数据基本吻合,5 个吸收峰分别对应于立方晶系 Ag 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,说明制得的粉末为立方晶系单质 Ag;均没有明显杂质和氧化物的衍射峰出现,说明该工艺制备的纳米 Ag 粉纯度较高且制备过程中 Ag 粒子没有被氧化。比较 3 组粉末的 X 射线衍射图谱可以观察到,C 组曲线的衍射峰高度比其它两组均低,而且

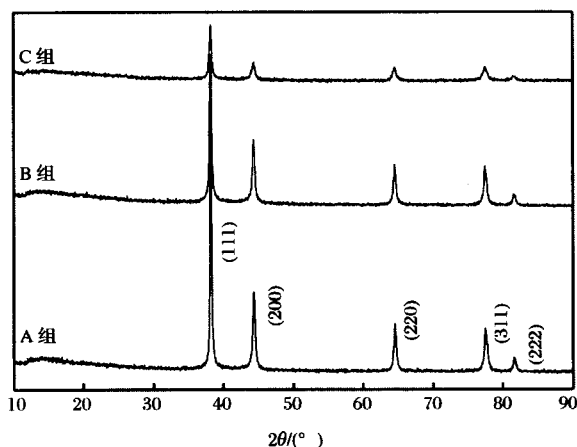


图 2 3 组纳米 Ag 粉的 X 射线衍射谱图

Fig. 2 XRD patterns of the nanosize silver powders

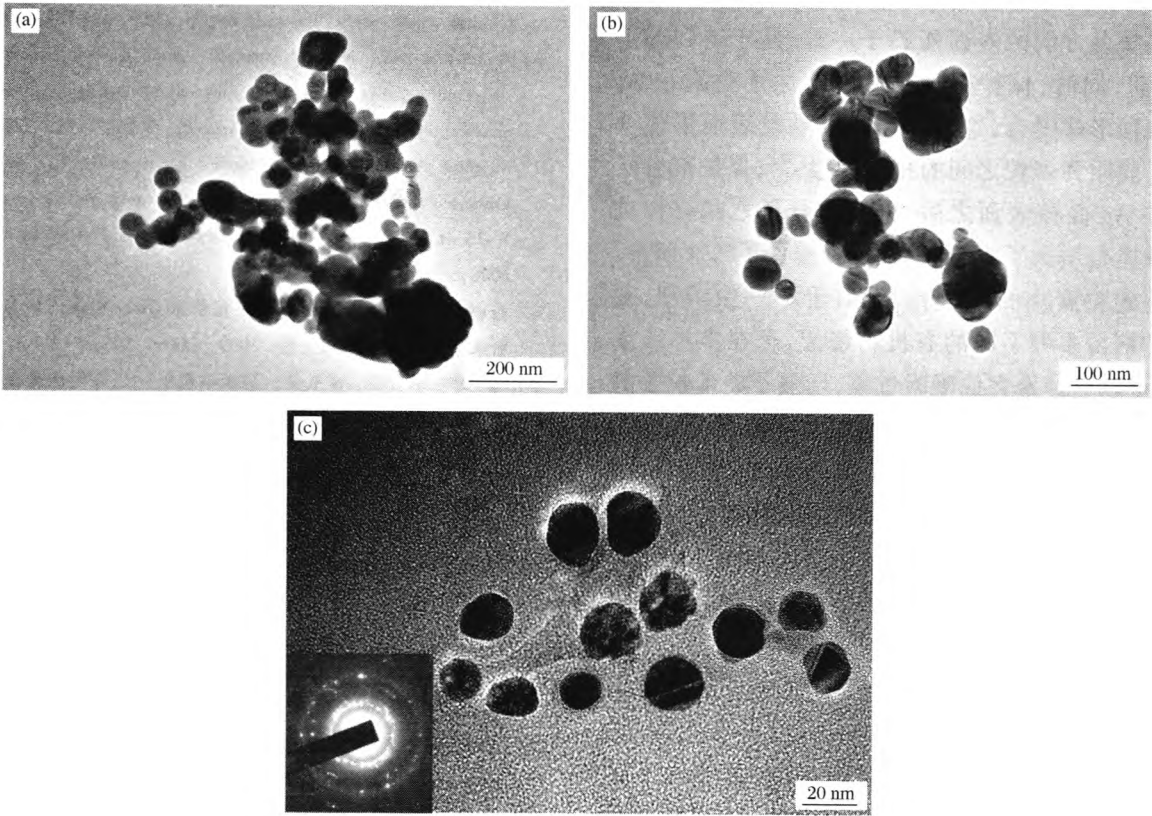
峰的宽度明显增大,说明复合保护剂较好地起到了阻挡颗粒团聚和长大的作用。根据“谢乐公式”^[13]计算该组 Ag 粉的晶粒尺寸,结果见表 1;取 5 个较强峰计算出晶粒尺寸的算术平均值,所制备纳米 Ag 粉的晶粒尺寸平均为 20nm。

表 1 Ag 粉的晶粒尺寸
Table 1 Grain size of silver powders

衍射角 $\theta/(^{\circ})$	半高宽 B/nm	晶粒尺寸/nm
38.224	0.384	22
44.395	0.459	19
64.565	0.498	19
77.457	0.541	19
87.662	0.450	23

2.2 透射电镜表征及粒度分析

图 3 为不同保护剂下液相还原法制备得到纳米 Ag 粉的透射电镜照片。由图 3 可以观察到:A 组 Ag 粉发生了较严重的团聚,粒度较大,且粒度分布范围较大,最大粉体粒度 >230nm,而最小粉体粒度在 50nm 左右,粉体平均粒度为 150nm;粉末形状除了球形,还有棒状和六角形等形状。还可以观察到,B 组添加 PVP 作为单一保护剂制备的纳米 Ag 粉,发生了轻微的团聚,最大粉体粒度在 100nm 左右,最小粉体粒度为 35nm,平均粒度为 60nm,形状为类球形,未达到理想的要求。



(a)未使用保护剂;(b)使用 PVP 做保护剂;(c)使用复合保护剂

图 3 纳米 Ag 粉的透射电镜照片

Fig. 3 TEM images of the nanosize silver powders

C 组为添加复合保护剂制备的纳米 Ag 粉,由照片可以观察到:在相同的超声分散时间和分散介质下,Ag 粉分散很好,基本无团聚现象,纳米 Ag 粉粒度在 16nm 左右,与 X 射线衍射表征结果基本一致;该组纳米 Ag 粉的粒度分布范围窄,形状为类球形。

由 C 组纳米 Ag 粉的电子衍射图中观察到的 4 个衍射环计算出的晶面间距分别为 0.236、0.204、0.144、0.123 和 0.118nm,它们分别与面心立方金属 Ag 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面间距符合,分布于衍射环中的个别较明显的衍射光

点来自较大的 Ag 粒子。表 2 列出了 3 组纳米 Ag 粉的平均粒度。

表 2 纳米 Ag 粉的平均粒度

Table 2 Average particle size of the nanosize silver powders

组号	A	B	C
平均粒度/nm	150	60	16

2.3 复合表面保护剂对 Ag 粉粒度的影响及其作用机制

Ag 是疏水性的,且 Ag 原子的最外层电子排布为 $4d^{10}5s^1$,可以形成 $5sp^3$ 杂化空轨道^[14]。还原反应开始之后,Ag 晶核随着反应进行不断生成,保护剂分子中疏水基立即吸附于 Ag 晶核表面,这一吸附过程中同时存在着物理吸附和化学吸附,这种作用使晶核各方向的表面能趋于一致,易于得到球形的 Ag 粉;同时,保护剂分子中的氧原子吸附在 Ag 晶核表面形成键合,这种作用能在颗粒表面形成一层分子膜阻碍颗粒之间的相互接触^[15];保护剂分子吸附在 Ag 晶核表面之后,保护剂分子之间存在的位阻效应也增大了颗粒间的距离,避免了二次团聚,从而得到粒度小的 Ag 粉。相对于单一保护剂,复合保护剂由多种不同的有机物组成,存在多种疏水基团,可以更好地完成吸附过程,增强了纳米粒子的稳定性,使制得的纳米 Ag 粉粒度分布范围窄;复合保护剂具有的不同于单一保护剂的复杂分子长链结构也在一定程度上增加了位阻效应,增加了阻碍纳米粒子长大的作用,使纳米 Ag 粉粒度减小。

3 结论

1)在复合保护剂的作用下,利用水合肼还原硝酸银制备出了平均粒度为 16nm,粒度分布范围小,类球形的纳米 Ag 粉。制备纳米 Ag 粉的较优工艺条件为:采用复合保护剂,保护剂用量与 Ag 离子摩尔比为 1:1,反应温度为 40℃,pH 值为 11,采用含硝酸银的混合液往还原剂溶液中滴定的方式。

2)在纳米 Ag 粉的制备过程中,添加保护剂会减小制得纳米 Ag 粉的粒度和粒度分布范围,而复合保护剂的效果较单一保护剂要好。

3)相对于单一保护剂,复合保护剂由于存在多种疏水基团,可以更好地完成吸附过程,增强了纳米粒子的稳定性,使制得的 Ag 粉粒度分布范围窄;复合保护剂的复杂分子长链结构也在一定程度上增加了位阻效应,阻碍 Ag 粉的团聚和长大。

参考文献

- [1] Jose R M, Jose L E, Alejandra C. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 2005, 16(10): 2346-2353
- [2] 周仕学, 张鸣林. 粉体工程导论. 北京: 科学出版社, 2010
- [3] Zhang Haoran, Li Qingbiao, Sun Daohua. The preparation of silver nanoparticles. *Precious Metals*, 2005, 26(2): 24-27
- [4] 敖毅伟, 杨云霞, 袁双龙. 化学还原法中制备条件对超细银粉形貌的影响. *粉末冶金技术*, 2007, 25(5): 355-359
- [5] Joseph Lik, Hang Chau, Ming Kai Hsu. Microwave plasma synthesis of silver nanopowders. *Materials Letters*, 2005, 59: 905-908
- [6] Michael Siegrist, Nathali Stampfli, Hans Kastenholz. Perceived risks and perceived benefits of different nanotechnology foods and nanotechnology food packaging. *Appetite*, 2008, 51(2): 283-290
- [7] Francin  Alves da Costa, Angelus Giuseppe Pereira da Silva, Francisco Ambrozio Filho. Synthesis of a nanocrystalline composite W-25 wt. % Ag powder by high energy milling. *Powder Technology*, 2008, 188: 30-33
- [8] 张鹿, 郑峰. 喷雾热分解法制备纳米 CeO_2 粉末的研究进展. *粉末冶金材料科学与工程*, 2009, 14(6): 365-372
- [9] 马少华, 李贵安, 张玉荣. 纳米银粒子-二氧化硅复合颗粒溶胶-凝胶的制备与表征. *陕西师范大学学报: 自然科学版*, 2008, 36(1): 30-33
- [10] 林峰, 苏伟, 许利剑. 纳米银粒子在微乳液中的制备及其抗菌性能. *包装学报*, 2010, 2(1): 28-32
- [11] 蔡雄辉, 吴懿平, 安兵. 采用硫酸作为稳定剂制备微米级球形银粉. *粉末冶金技术*, 2009, 27(5): 361-364
- [12] Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 145: 83-96
- [13] Sadjadi M A S, Babak Sadeghi, Meskinfarn M. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanorods by chemical reduction method. *Physica E*, 2008, 40: 3183-3187
- [14] 李先学, 韩跃新, 印万忠. 纳米银粉制备过程中表面保护剂的作用研究. *矿冶*, 2004, 13(3): 51-53
- [15] Zhang Zongtao, Zhao Bin, Hu Liming. PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 121: 105-110