

氧化银微纳米粉体的制备研究

陈昆昆, 郑晶, 党蕊, 张卜升, 杨阳
(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要:为制得形貌和粒径均匀的氧化银(Ag_2O)微纳米粉体,对比研究了氧化银的3种化学合成法。结果表明,采用常规方法可制备出类球形氧化银,添加剂PVP不改变氧化银粉体形貌,但可减小其粒径,氧化银产率为100%;采用铵盐络合法可制备出正八面体和削角八面体的氧化银粉体,且粒径均匀(平均粒径为1~2 μm),氧化银产率为100%;采用氨水络合法可制备出八面体、削角八面体、类球形、六足体、正方体的氧化银粉体,随 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比增大,氧化银粉体粒径增大,氧化银产率降低,为提高氧化银产率,可增大NaOH摩尔占比,所得氧化银粉体其物相为立方晶系氧化银且无其他杂质相。

关键词:氧化银;微纳米粉体;化学合成法;制备

中图分类号:TF832;TG146.3+2 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-0676(2022)01-0044-05

Study on the preparation of Ag_2O micro-nano powder

CHEN Kun-kun, ZHENG Jing, DANG Rui, ZHANG Bo-sheng, YANG Yang
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In order to obtain Ag_2O micro-nano powders with uniform morphology and particle size, three chemical synthesis methods of silver oxide were compared and studied. The results show that spherical Ag_2O can be prepared by conventional methods. The addition of PVP does not change the morphology of Ag_2O powder, but reduces its particle size, and the yield of Ag_2O is 100%. The ammonium salt complexation method can be used to prepare regular octahedron and truncated octahedron Ag_2O powders with uniform particle size, and its average particle size is 1~2 μm , and the yield of Ag_2O is 100%. Octahedral, truncated octahedral, spherical like, hexapod and cubic Ag_2O powders can be obtained by the ammonia complexation method. As the molar ratio of $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ increases, the particle size of Ag_2O powder increases but the yield of Ag_2O decreases. In order to improve the yield of Ag_2O , the molar ratio of NaOH can be increased, and the phase of the obtained Ag_2O powder is cubic silver oxide without other impurity phases.

Key words: Ag_2O ; micro-nano powder; chemical synthesis method; preparation

氧化银(Ag_2O)是一种具有简单立方结构的棕黑色粉体,其禁带宽度为1.46 eV,电化当量为0.231 Ah/g,主要用作有机合成催化剂、电池正极活性物质和电子浆料等,其中电子行业所消耗的氧化银占比为90%^[1-4]。

目前,氧化银粉体的制备方法主要有电化学法、热分解法和化学合成法^[5-7]。Murray等^[8]报道了采用

电化学法合成氧化银微纳米颗粒,在碱性 Na_2SO_4 溶液体系中,以银线为阳极,通过改变阳极电位,制得漏斗形和花形的氧化银颗粒,并通过电解时间来调控颗粒尺寸,但是氧化银产率低,限制其实际应用。Mashkani等^[9]采用400 $^\circ\text{C}$ 热分解水杨酸银新型前驱体,在空气气氛中制得粒径40~50 nm的六边形氧化银,但水杨酸银前驱体合成操作繁杂。

收稿日期:2021-05-19

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2020GY-254)

通讯作者:陈昆昆,男,硕士,高级工程师。研究方向:稀贵金属资源综合回收及提纯。E-mail:chenk_007@163.com

化学合成法制备氧化银是研究最广泛的,也是国内氧化银生产的主要方法。Wang 等^[10]直接将硝酸银溶液和氢氧化钠溶液混合,搅拌反应生成氧化银。Lyu 等^[11]采用混合 AgNO_3 、 NH_4NO_3 和 NaOH 溶液制得不同形状的氧化银纳米晶体,并通过三者摩尔比来调控氧化银晶体的生长。武慧芳^[12]报道了在硝酸银溶液中加入氨水,配成银氨溶液,然后加入氢氧化钠溶液,充分搅拌反应,制得不同形貌的氧化银粉体,同时考察了有机聚合物对氧化银颗粒的影响。但是,该方法存在氧化银颗粒粒径分布不均匀、形貌不规则等问题。

本文分别采用常规方法、铵盐络合法和氨水络合法 3 种化学合成法,以硝酸银作为初始原料开展一系列制备氧化银粉体的试验研究,并制备不同形貌和粒径的氧化银微纳米粉体,为实现氧化银粉体形貌和粒径的可控制备提供技术支撑。

1 实验

1.1 试剂及器材

实验原料及试剂:硝酸银,氢氧化钠,氨水,硝酸铵,无水乙醇,聚乙烯吡咯烷酮(PVP,相对平均分子质量为 40000),试剂均为市售分析纯试剂,实验用水为去离子水。

仪器及设备:恒温加热磁力搅拌器,电子天平,电炉,真空干燥箱,离心机等常规实验设施。

1.2 实验方法

由于 OH^- 与 Ag^+ 反应速度很快,过程难以控制。而利用 NH_3 与 Ag^+ 络合成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 离子,能有效减缓 OH^- 与 Ag^+ 的反应速度,使得氧化银晶体生长过程得到有效控制。本研究采用化学合成法制备氧化银粉体,分别采用氨水或铵盐+氢氧化钠作为络合剂,硝酸银溶液与络合剂形成银氨溶液,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为分散剂,再用氢氧化钠溶液沉淀制得不同形貌的氧化银粉体;另外直接将硝酸银溶液与氢氧化钠溶液混合制得氧化银粉体。样品制备步骤如下:

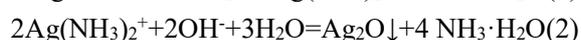
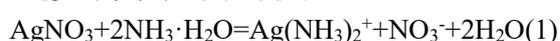
1) 常规方法。将 AgNO_3 溶液倒入 250mL 烧杯,并放置于磁力搅拌器中,启动搅拌,再将 NaOH 溶液缓慢加入到 AgNO_3 溶液,室温(25°C)下搅拌反应 2h 后,离心过滤,并用去离子水洗涤至中性后再用无水乙醇洗涤一次,在 80°C 下真空干燥得到氧化银粉体。

2) 铵盐络合法。将 AgNO_3 溶液和 NH_4NO_3 溶

液依次倒入 250mL 烧杯中,添加少量 NaOH 溶液后超声处理 1 min,放入磁力搅拌器中,在 35°C 下静置 30 min 后,启动搅拌,再添加 NaOH 溶液,室温(25°C)下搅拌反应 5 min 后,离心过滤,并用去离子水洗涤至中性后再用无水乙醇洗涤一次,在 80°C 下真空干燥得到氧化银粉体。

3) 氨水络合法。将 AgNO_3 溶液倒入 250mL 烧杯,并放置于磁力搅拌器中,启动搅拌,缓慢添加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液并搅拌 5 min 后形成银氨溶液,再添加 NaOH 溶液,室温(25°C)下继续搅拌反应 5 min 后,静置 24h,离心过滤,并用去离子水洗涤至中性,再用无水乙醇洗涤一次,在 80°C 下真空干燥得到氧化银粉体。

上述步骤涉及如下化学反应:



1.3 测定和表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析所得样品物相;JSM-6700F 型场发射扫描电镜(SEM)观察所得样品微观形貌,统计分析粒径;采用电子天平对所得样品进行称重。氧化银产率(X)的计算公式如下:

$$X = (2m/232)/(cV) \times 100\% \quad (5)$$

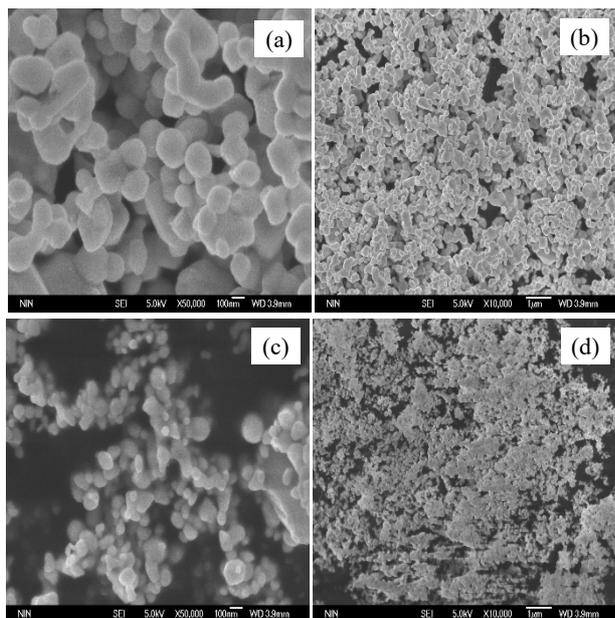
式中, m 代表氧化银实际质量, g ; c 代表硝酸银溶液浓度, mol/L ; V 代表硝酸银溶液体积, L 。

2 结果与讨论

2.1 常规方法制备氧化银粉体

配制 2 份 20mL 2mol/L NaOH 溶液,其中 1 份不添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP),另 1 份添加 0.1g PVP,再分别缓慢倒入 100 mL 0.2mol/L AgNO_3 溶液中,在室温下搅拌反应 2 h 后过滤,用去离子水洗涤至中性后再用无水乙醇洗涤一次,在 80°C 下真空干燥得到氧化银粉体,考察聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对氧化银粉体形貌的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,当 AgNO_3 : NaOH 摩尔比为 1:2 时,添加 PVP 情况下制得的氧化银颗粒粒径更小,这是由于 PVP 作为分散剂可增大颗粒的比表面积并降低粒子团聚^[13]。PVP 中的羰基氧原子有孤对电子与 Ag^+ 形成共价键,从而形成保护作用,使得用于晶核成长的物种浓度降低,得到细微粒子,从而增大



(a)/(b). 无 PVP(Without PVP); (c)/(d). 0.1 g PVP

图 1 常规法制备氧化银粉体的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of Ag_2O powder prepared by conventional method

颗粒比表面积。但是, PVP 对氧化银粉体形貌无影响, 不添加 PVP 和添加 PVP 两种情况下制得的氧化银粉体形貌均为类球形, 粒径不均匀, 平均粒径为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$; 氧化银产率均为 100%。

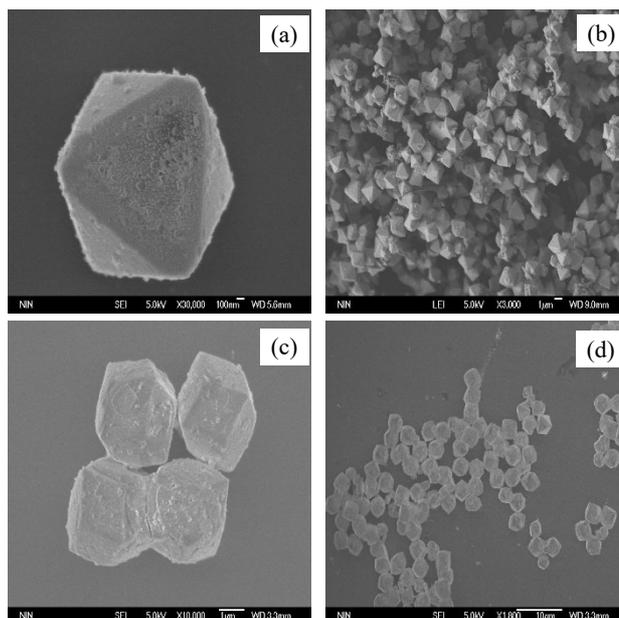
2.2 铵盐络合法制备氧化银粉体

取 50mL AgNO_3 溶液和 50mL NH_4NO_3 溶液, AgNO_3 浓度分别为 0.1 和 0.01mol/L, 对应的 NH_4NO_3 浓度分别为 0.2 和 0.02mol/L, 先添加 5 或 0.5mL 2mol/L NaOH 溶液后超声处理 1 min, 并放入 35°C 水浴锅中静置 30 min 后, 再添加 25mL 或 10mL 2mol/L NaOH 溶液, 控制 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{NaOH}$ 摩尔比为 1:2:12 或 1:2:42, 制得如图 2 所示的氧化银粉体。

由图 2 可知, 采用铵盐络合法, NH_4NO_3 先与 NaOH 反应形成 NH_3 , NH_3 再与 AgNO_3 络合形成银氨溶液, 可制备出正八面体或削角八面体的氧化银粉体。这是由于在较高的反应物浓度下, 氧化银晶体沿 [100] 方向的生长速率大于沿 [111] 方向生长速率, 从而形成正八面体; 而在较低的反应物浓度下, 氧化银晶体沿 [100] 和 [111] 方向的生长速率相当, 从而形成削角八面体^[11]。另外所得氧化银粉体粒径均匀, 其平均粒径为 $1\sim 2\mu\text{m}$, 氧化银产率均为 100%。

2.3 氨水络合法制备氧化银粉体

取 50mL AgNO_3 溶液, 当 AgNO_3 浓度分别为 0.1、0.05 和 0.01 mol/L 时, 在搅拌条件下分别对应



(a)/(b). 1:2:12; (c)/(d). 1:2:42

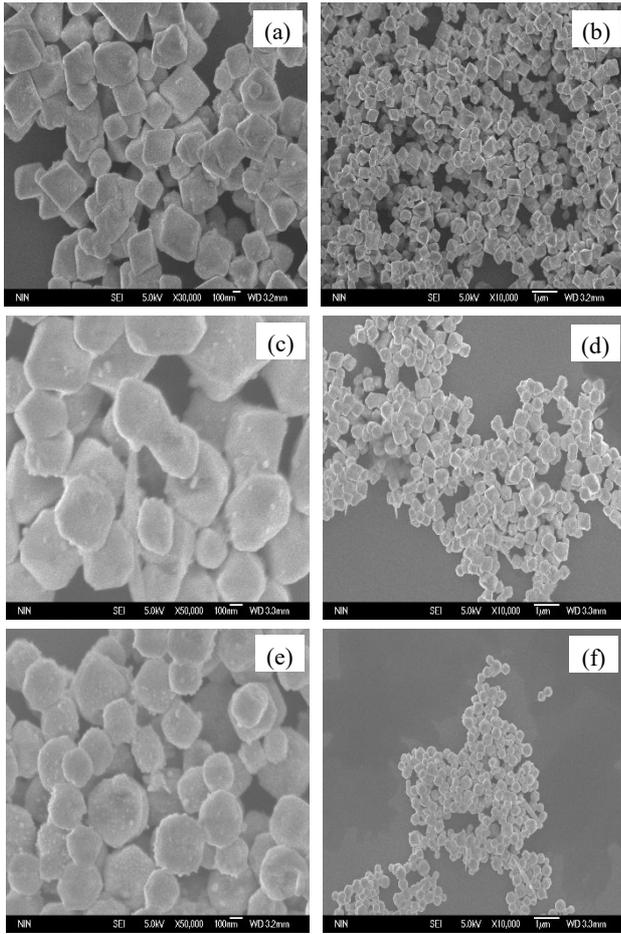
图 2 不同 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{NaOH}$ 摩尔比制备得到的氧化银粉体的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of Ag_2O powder prepared at different $\text{AgNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{NaOH}$ molar ratios

加入 50mL 0.2、0.1 和 0.02 mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 0.4、0.2 和 0.04 mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 络合形成银氨溶液, 搅拌 5 min 后分别添加 5mL 2mol/L NaOH, 在室温下搅拌反应 5 min 后, 静置 24h, 离心过滤, 并用去离子水洗至中性再用无水乙醇洗涤一次, 在 80°C 下真空干燥得到氧化银粉体, 考察 $\text{AgNO}_3:\text{NaOH}$ 和 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比对氧化银粉体形貌和粒径的影响, 结果如图 3 和图 4 所示。

由图 3 可知, 采用氨水络合 Ag^+ 时, 当 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 1:2, NaOH 浓度为 2 mol/L 时, 随着 $\text{AgNO}_3:\text{NaOH}$ 摩尔比增大, 由于氧化银在碱性溶液中具有较大的溶解度^[14], NaOH 溶液侵蚀氧化银颗粒的棱角和棱边, 使氧化银颗粒球形化, 从而依次制得八面体、削角八面体、类球形氧化银粉体, 平均粒径分别为 $0.4\sim 0.8$ 、 $0.3\sim 0.6$ 、 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$, 氧化银产率分别为 53.45%、58.62%、100%。

由图 4 可知, 采用氨水络合 Ag^+ 时, 其他条件不变, 控制 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 1:4, NaOH 浓度为 2mol/L 时, 可分别制得六足体、六足体(花状)、正方体形氧化银粉体, 平均粒径分别为 $3\sim 4$ 、 $4\sim 5$ 和 $0.5\sim 1\mu\text{m}$, 氧化银产率分别为 5.17%、31.03%、51.72%。由于氨水络合作用, Ag^+ 被氨分子包围, 阻碍 Ag^+ 与 OH^- 反应^[12], 导致氧化银的产率降低。



(a)(b). 1:2:2; (c)(d).1:2:4; (e)(f).1:2:20

图 3 不同 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}$ 摩尔比制备得到的氧化银粉体的 SEM 图像

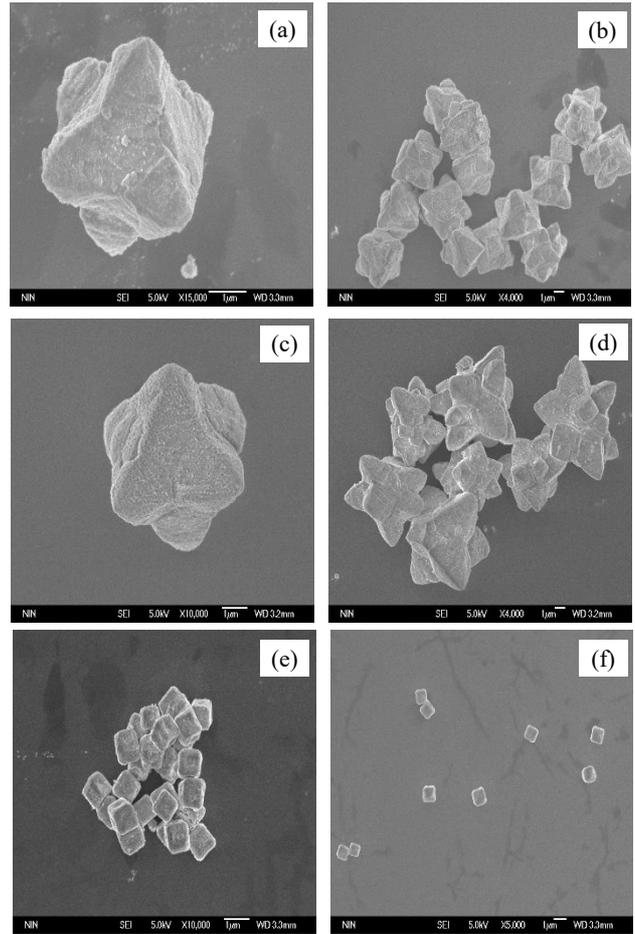
Fig.3 SEM images of Ag_2O powder prepared at different $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}$ molar ratios

因此，增大 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比有利于制得较大粒径的氧化银粉体。由于氨水络合作用增强，更有利于形成带菱角的氧化银粉体，但产率会降低。

表 1 不同制备方法对氧化银产率的影响

Tab.1 Effect of different preparation methods on Ag_2O yield

制备方法	反应物摩尔比	AgNO_3 用量	氧化银质量/g	氧化银产率/%
常规法	$\text{AgNO}_3:\text{NaOH}=1:2$	100mL 0.2mol/L	2.4	100
铵盐络合法	$\text{AgNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{NaOH}=1:2:12$	50mL 0.1mol/L	0.6	100
	$\text{AgNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{NaOH}=1:2:42$	50mL 0.01mol/L	0.06	100
氨水络合法	$\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}=1:2:2$	50mL 0.1mol/L	0.31	53.45
	$\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}=1:2:4$	50mL 0.05mol/L	0.17	58.62
	$\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}=1:2:20$	50mL 0.01mol/L	0.08	100
	$\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}=1:4:2$	50mL 0.1mol/L	0.03	5.17
	$\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}=1:4:4$	50mL 0.05mol/L	0.09	31.03
	$\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}=1:4:20$	50mL 0.01mol/L	0.03	51.72



(a)(b). 1:4:2; (c)(d).1:4:4; (e)(f).1:4:20

图 4 不同 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}$ 摩尔比摩尔比制备得到的氧化银粉体的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of Ag_2O powder prepared at different $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}$ molar ratios

2.4 三种制备方法的综合对比

将常规法、铵盐络合法和氨水络合法制备氧化银粉体时对应的氧化银产率作对比，如表 1 所列。

由表 1 可知, 采用常规法和铵盐络合法时氧化银产率均为 100%, 但铵盐络合法操作工序较多, 不利于工业应用; 而采用氨水络合法时氧化银产率较低, 且随着 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 摩尔占比增加, 氧化银产率继续减小。因此采用氨水络合法时, 为获得较高氧化银产率, 应增大 NaOH 摩尔占比。

对氨水络合法所得氧化银粉体进行 XRD 物相表征, 结果如图 5 所示。

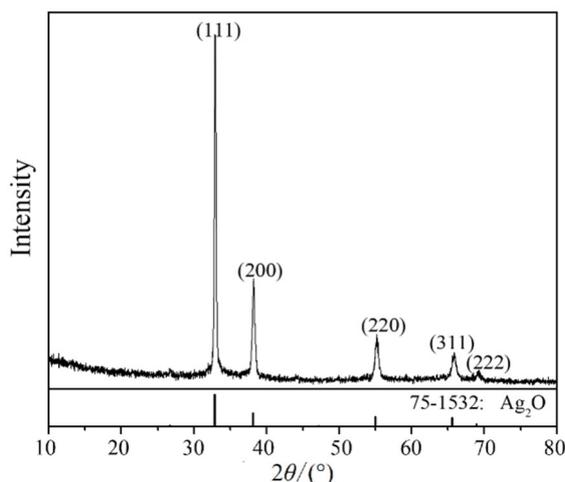


图 5 Ag_2O 粉体的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of Ag_2O powder

图 5 中在 2θ 为 32.853° 、 38.116° 、 55.004° 、 65.570° 和 68.883° 处有明显的衍射峰, 与 PDF#75-1532 的数据基本吻合, 分别与立方晶系氧化银的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面对应, 且衍射峰非常尖锐, 无其他杂峰。

3 结论

1) 采用常规方法制备氧化银时, 添加 PVP 可减小氧化银粉体粒径, 但对其形貌无影响, 所得氧化银粉体形貌为类球形, 粒径不均匀。

2) 采用铵盐络合法可制备出正八面体和削角八面体的氧化银粉体, 且粒径均匀, 其平均粒径为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$, 氧化银产率为 100%。

3) 采用氨水络合法可制备出八面体、削角八面体、类球形、六足体、正方体的氧化银粉体, 随 $\text{AgNO}_3:\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 摩尔比增大, 氧化银粉体粒径增大, 氧化银产率降低, 所得氧化银粉体无杂质相。

参考文献:

[1] TAN C S, CHEN Y J, HSIA C F, et al. Facet-dependent

electrical conductivity properties of silver oxide crystals[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2016, 12(3): 293-297.

[2] 贺全林, 庞斌, 张丽霞, 等. 氧化银在有机合成中的应用[J]. *河北师范大学学报(自然科学版)*, 2005, 29(1): 72-76.

HE Q L, PANG B, ZHANG L X, et al. Application of silver(I) oxide in organic synthesis[J]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*, 2005, 29(1): 72-76.

[3] 王维宇, 郑春满, 堵永国, 等. 基于银氧化物电极的高比能电池研究进展[J]. *贵金属*, 2020, 41(2): 82-88.

WANG W Y, ZHEN C M, DU Y G, et al. Research progress of high specific energy batteries based on silver oxide electrode[J]. *Precious Metals*, 2020, 41(2): 82-88.

[4] 周全法, 徐正, 包建春. 纳米级氧化银及其生产工艺: CN01108083.3[P]. 2001-02-07.

ZHOU Q F, XU Z, BAO J C. Nano silver oxide and its production process: CN01108083.3[P]. 2001-02-07.

[5] 陆登俊, 杨晓光, 李莹莹, 等. 纳米氧化银的制备及应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(6): 317-321.

LU D J, YANG X G, LI Y Y, et al. Research progress in preparation and application of nano silver oxide[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(6): 317-321.

[6] WEI W F, MAO X H, ORTIZ L A, et al. Oriented silver oxide nanostructures synthesized through a template-free electrochemical route[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(2): 432-438.

[7] 候小宝, 马飞, 姜昭祥, 等. 一种具有多孔结构的微米级氧化银粉体的制备方法: CN200910198256.7[P]. 2009-11-03.

HOU X B, MA F, JIANG Z X, et al. A preparation method of micron silver oxide powder with porous structure: CN200910198256.7[P]. 2009-11-03.

[8] MURRAY B J, LI Q, NEWBERG J T, et al. Shape- and size- selective electrochemical synthesis of dispersed silver(I) oxide colloids[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(11): 2319-2324.

[9] HOSSEINPOUR-MASHKANI S M, RAMEZANI M. Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by thermal decomposition[J]. *Materials Letters*, 2014, (130): 259-262.

【下转第 60 页】