

纳米银粉的水热 LSS 法制备与表征

李艳玲, 冀克俭, 刘 霞, 赵晓刚, 高岩立, 邓卫华, 刘元俊
(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘 要: 以乙醇和油酸为液相(L), 油酸钠为固相(S), 硝酸银水溶液为溶液相(S), 用水热 LSS 相转移法制备了纳米银粉并对其进行表征。正交实验表明, 影响纳米银粉产率的因素依次为水热处理时间>乙醇用量>油酸用量>油酸钠用量, 优化条件下所得纳米银粉产率达 75.4%; 用 XRD、TEM 和 SAXS 对制备的银粉进行表征, 结果显示所得纳米银粉为形状规则的近球形纯银颗粒, 粒度均匀且无明显团聚, 平均粒径约 23.7 nm。

关键词: 金属材料; 水热; LSS 法; 纳米银; 性能表征

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)02-0009-05

Preparation of Nano-Silver Powders by Hydrothermal Liquid-Solid-Solution Method and Characterization

LI Yanling, JI Kejian, LIU Xia, ZHAO Xiaogang, GAO Yanli, DENG Weihua, LIU Yuanjun
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: Nano-silver powders were prepared through liquid-solid-solution (LSS) process with ethanol and oleic acid as the liquid phase, sodium oleate as the solid phase and silver nitrate aqueous solution as the solution phase. Orthogonal experiments show that the factors influencing the yield of nano-silver are in the order of hydrothermal treatment time> ethanol consumption> oleic acid dosage> sodium oleate dosage. Under the optimized conditions, the yield of nano-silver powder was 75.4%. The resulting nano-silver powder was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and small angle X-ray scattering method (SAXS). The testing results show that the powder was pure silver with near-sphere shape, uniform size and no significant reunion. The average particle size was about 23.7 nm.

Key words: metal materials; hydrothermal; LSS approach; nano-silver; property characterize

纳米银粉由于具有很高的表面活性、表面能、催化性能和导电导热性能以及优良的抗菌杀菌活性, 在催化剂材料、电子陶瓷材料、低温导热材料、导电涂料无机抗菌剂等领域有着广阔的应用前景。因此, 纳米银的制备和研究就显得尤为重要^[1-2]。目前纳米银的制备方法有气体冷凝法、溅射法、激光高温燃烧法、机械研磨法等。这些方法所需条件一般比较苛刻, 如需在低压惰性气氛中和专业的设备内生成金属纳米粉。化学还原法因为实验条件简单、成本低、节能等优点而得到很好的应用^[3]。

液相-固相-溶液相(Liquid-Solid-Solution, LSS 法)扩散水热反应法基于在水热合成的过程中发生于液相、固相和溶液相界面处的一种相转移和分离机制, 能制备几乎所有的纳米材料, 例如贵金属、磁介质/电介质、半导体、稀土荧光体、有机光电半导体和导电薄膜的纳米粉体^[4-5]。然而该法用于纳米银粉制备的研究并未多见。

本文用正交实验法优化了乙醇油酸-油酸钠-硝酸银 LSS 法制备纳米银的条件, 并对纳米银颗粒的粒度和形貌进行表征。

1 实验

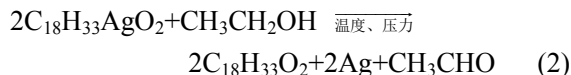
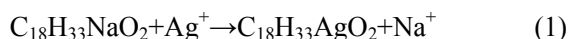
1.1 试剂及仪器

主要试剂：硝酸银、油酸、油酸钠，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；无水乙醇、丙酮，分析纯，天津科密欧化学试剂有限公司；火棉胶，德国 Merck 公司，进口分装。

主要仪器：超声细胞粉碎机，JY92-2D 型，宁波新芝生物科技股份有限公司；恒温烘箱，ZB101-I 型，山东淄博仪表厂；水热反应釜，200 mL，上海岩征实验仪器有限公司。

1.2 实验原理

以乙醇和油酸为液相，油酸钠为固相，硝酸银水溶液为溶液相，在一定的水热条件下，乙醇在固相-液相-溶液相三相界面上还原硝酸银得到纳米银。发生的化学反应为：



反应原理示意如图 1 所示。

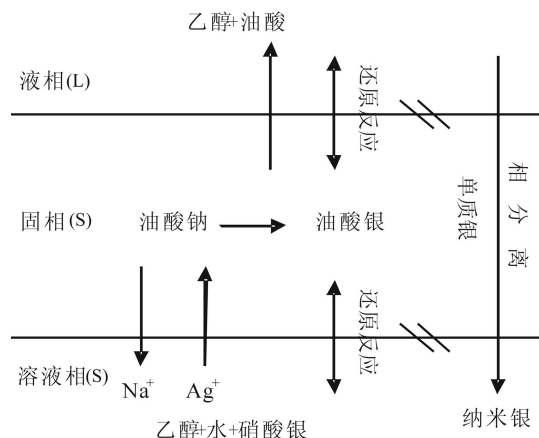


图 1 LSS 法制备纳米银原理示意图

Fig.1 Principle diagram of synthesizing nano-silver powder by LSS method

溶液中的银离子在水热条件下穿过油酸钠(固相)和水-乙醇(溶液)的界面，在相转移过程中形成了油酸银，钠离子进入到溶液中。在密闭反应釜中于一定的温度、压力条件下，液相和溶液相中的乙醇还原出液-固及溶液-固两相界面上的银。原位生成的油酸通过外面的烷基被吸附在银的表面，使得到的纳米银具有疏水的表面。由于疏水表面与周围的

亲水环境不相融合，在重力作用下，纳米银自发地发生相分离过程，反应的结果是纳米银颗粒聚集在反应釜底部。这一反应生成的纳米粒子表面被油酸包覆，有效防止了纳米粒子的团聚。

由文献[6]可知，水热反应釜的填充比为 60%~80%时较易获得较大的水热反应压力，较大的压力有利于离子交换过程。本研究使用容积为 200 mL 的不锈钢水热反应釜，控制填充比约为 75%，即混合溶液体积为 150 mL 左右。用过量油酸钠和过量乙醇的体系，保证硝酸银充分反应；加入油酸抑制新生纳米银粒子在反应过程中发生二次团聚。

1.3 实验过程

准确称取 2.5 g 硝酸银溶于一定体积的去离子水中，把溶液转移至反应釜内，向反应釜中依次加入一定量的油酸钠、乙醇和油酸，控制溶液体积合计为 150 mL。用探头式超声粉碎机对混合物料进行分散，混匀，混匀后的物料呈白色乳状液。将反应釜密封，置于控温烘箱中，在 180℃ 条件下处理一定时间，反应结束后自然冷却至室温。在反应釜底部得到黑色固体产物，产物用高速离心机离心，弃去上清液，用无水乙醇洗涤底部沉淀，再离心分离数次，洗去银表面的油酸，洗涤后的产物自然晾干，得到黑色纳米银粉。

1.4 分析和表征

准确称量晾干后的纳米银粉质量，其与硝酸银投料所含银量的比值即为纳米银粉的产率。

纳米银粉的 X 射线衍射分析使用 X'Pert Pro 型 XRD(荷兰帕纳科仪器公司)，使用铜靶的 K_α 射线(波长 $\lambda=0.154056 \text{ nm}$)作为射线源。

使用 JEM-2010 型透射电镜(日本电子株式会社)对纳米银粉进行粒度观察。

使用 X'Pert Pro 型 X 射线小角散射(SAXS)系统(荷兰帕纳科仪器公司)对纳米银粉的粒度分布进行测定。样片制备程序为：取无小角散射效应的火棉胶和丙酮配制一定浓度的火棉胶丙酮溶液。称取一定量的纳米银粉末，量取一定体积的火棉胶丙酮溶液，在经过筛选的瓶底水平，无突起、无凹坑小烧杯中超声、混匀，在 20~25℃，湿度小于 50%的环境中自然晾干，得到厚薄均匀，无裂纹的样片；在相同的条件下制备空白火棉胶片作为背底样片。依据标准方法^[7]调整仪器，在相同条件下分别测量样品和背底的散射强度，得到样品的净散射强度。将测试数据输入预先编制的 SAXS 程序进行计算，得到纳米粉末粒度分布。

2 结果与讨论

2.1 纳米银制备条件的正交实验优化

固定硝酸银用量,溶于一定体积的去离子水中,加入油酸钠、乙醇和油酸,控制溶液体积约 150 mL。研究油酸钠用量、乙醇用量、油酸用量和水热处理时间因素对纳米银产率的影响。每个影响因素取 3 个水平,设计 4 因子 3 水平的正交试验^[8]。正交实验的因素水平、实验结果和极差分析分别列于表 1~3。

表 1 制备纳米银正交实验的因素和水平

Tab.1 Factor and level in orthogonal experiments for preparing nano-silver powder

因素(Factors)		水平(Level)		
		1	2	3
A	油酸钠用量/g	6	8	10
B	乙醇用量/mL	30	50	70
C	油酸用量/mL	3	5	7
D	水热处理时间/h	3	5	7

表 2 纳米银产率(R)的 $L_9(3^4)$ 方案正交实验结果

Tab.2 $L_9(3^4)$ orthogonal experiments results of nano-silver productivity (R)

No.	水平(Level)				产率(R)/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	60.6
2	1	2	2	2	66.8
3	1	3	3	3	70.6
4	2	1	2	3	72.9
5	2	2	3	1	70.1
6	2	3	1	2	60.8
7	3	1	3	2	65.6
8	3	2	1	3	75.2
9	3	3	2	1	60.5

表 3 正交实验的极差分析

Tab.3 Range analysis of the orthogonal experiment

因素 (Factor)	平均产率(Average R)/%			$(\Delta R)_{\max}$
	Level 1	Level 2	Level 3	
A	66.0	67.9	67.1	1.9
B	66.4	70.7	64.0	6.7
C	63.7	66.7	68.8	5.0
D	63.7	64.4	72.9	9.2

根据表 3 中极差的大小可以得出各因素对产率影响的重要性顺序为:水热处理时间(D)、乙醇用量(B)、油酸用量(C)、油酸钠用量(A)。正交实验的目的是获得尽可能高的纳米银产率,根据表 3 最大极差对应各因素的水平,最佳工艺条件为 $A_2B_2C_3D_3$ 。

最佳工艺条件验证与讨论:按照正交实验确定的最佳工艺条件 $A_2B_2C_3D_3$ 进行实验,将 2.5 g 硝酸银溶于 93 mL 去离子水,依次加入 8.0 g 油酸钠、50 mL 乙醇、7 mL 油酸。在密闭反应釜中水热处理 7 h,纳米银粉产率达到了 75.4%。表 2 中实验 8 的工艺条件($A_3B_2C_1D_3$)下制备硝酸银的产率为 75.2%,接近最佳工艺条件的产率。比较两个工艺条件可知,相同的工艺为 B_2D_3 ,即水热处理时间(D)和乙醇用量(B)相同;不同的是油酸钠用量(A)和油酸用量(C),说明影响产率的主要因素为水热处理时间(D)和乙醇的用量(B),油酸钠和油酸在过量的条件下,其用量(因素 A 和 C)对产物的产率影响较小,这和正交实验确定的各因素对产率影响的重要性顺序 DBCA 一致。最佳工艺条件下制备的纳米银粉用于后续表征和测定。

2.2 X 射线衍射分析

对制得的银粉进行 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示。

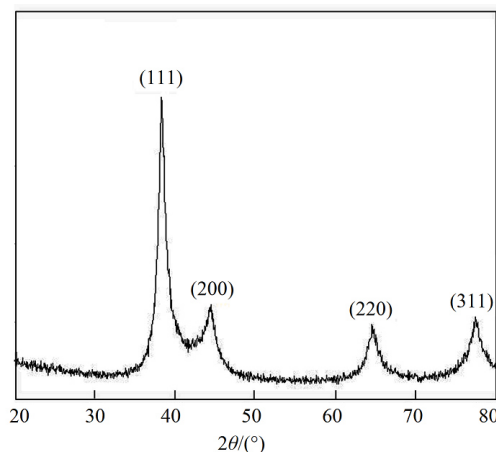


图 2 纳米银粉的 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD pattern of nano-silver powder

经检索,样品的衍射图谱与标准晶态银的 PDF 卡片 00-004-0783 保持一致,谱图中未见其他杂质物相衍射峰的存在,故所制产物为纯净的银粉。

图 2 中的衍射峰变宽是由于晶粒尺寸减小造成的。可以使用谢乐公式计算^[9]粉末的晶粒尺寸:

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (3)$$

式中 K 为常数(≈ 0.89), λ 为 X 射线波长($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$), β 为主峰半高宽所对应的弧度, θ 为衍射角。以银的主峰(111 晶面衍射峰)数据计算, 所得纳米银粉晶粒尺寸为 26 nm 。

2.3 透射电镜分析

图 3 为所得纳米银粉的透射电镜图像。

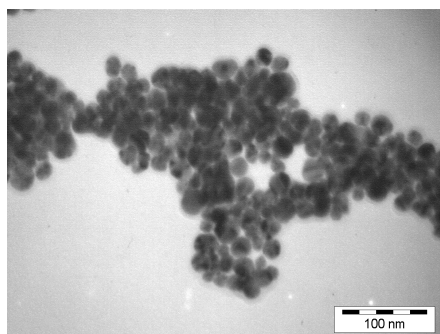


图 3 纳米银粉的透射电镜图像

Fig.3 TEM image of nano-silver powder

肉眼观察纳米银粉呈黑色, 这是由于纳米颗粒粒径小于可见波长, 对可见光的反射率急剧下降, 吸收光波而成为物理学上的理想黑体^[10]。从图 3 可以看出粒子为近球形颗粒, 表面疏松, 粒子之间分散均匀, 无明显团聚现象, 颗粒粒径在 20 nm 左右。

2.4 X 射线小角散射分析

X 射线小角散射(SAXS)系发生于原光束附近 0 至几度范围内的相干散射现象, 利用 SAXS 技术可以测定纳米粉末的粒度分布^[11-12]。其粒度分析结果是一次颗粒的尺寸, 在测定中参与散射的颗粒数一般数亿个, 在统计上有充分的代表性。图 4 为采用 SAXS 测定所得纳米银粉的粒径分布。

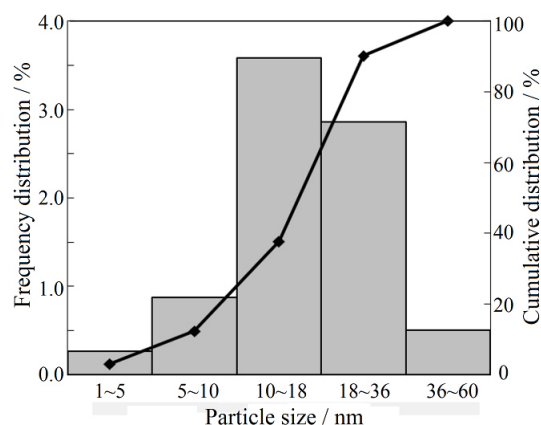


图 4 小角 X 射线散射法测量的纳米银粒度分布

Fig.4 Particle-size distribution of nano-silver powder by SAXS

由图 4 可知, 制备所得纳米银粉粒度主要分布在 $10\sim 36 \text{ nm}$ 之间。样品的平均粒度为 23.7 nm , 与采用 X 射线衍射数据计算(26 nm)和透射电镜观测(20 nm)所得结果相当。

3 结论

1) 在乙醇油酸-油酸钠-硝酸银 LSS 水热法制备纳米银粉的反应中, 各因素对产率影响大小依次为: 水热处理时间>乙醇用量>油酸用量>油酸钠用量。最优条件下纳米银粉产率达到 75.4% 。

2) XRD、TEM 和 SAXS 表征测试结果表明, 所得纳米银粉为纯银粉, 为形状规则的近球形颗粒, 无明显团聚, 粒度分布均匀, 平均粒径约为 23.7 nm 。

参考文献:

- [1] 马守栋, 李明春, 叶勇, 等. 纳米银的制备与表征[J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(13): 1007-1010.
MA S D, LI M C, YE Y, et al. Study on preparation and characterization of silver nanoparticle colloid solution[J]. Chinese pharmaceuticals journal, 2011, 46(13): 1007-1010.
- [2] 向红印, 高官明, 吴涛, 等. 高分散球形银粉制备研究[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 10-13.
XIANG H Y, GAO G M, WU T, et al. Preparation of highly dispersed spherical silver powders[J]. Precious metals, 2015, 36(1): 10-13.
- [3] 廖立, 熊继, 谢克难. 液相还原法制备纳米银粉的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(5): 55-58.
LIAO L, XIONG J, XIE K N. Study on the preparation of silver nanometric powders by chemical reduction method[J]. Rare metal materials and engineering, 2004, 33(5): 55-58.
- [4] 夏昌奎, 黄剑锋, 熊信柏, 等. 水热 LSS 法制备 SnO_2 纳米晶工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S2): 155-158.
XIA C K, HUANG J F, XIONG X B, et al. Synthesis of SnO_2 nano crystalline by hydrothermal liquid-solid-solution method[J]. Rare metal materials and engineering. 2007, 36(S2): 155-158.
- [5] 黄剑锋, 夏昌奎, 曹丽云, 等. 水热 LSS 法制备 $\text{La}(\text{OH})_3$ 纳米晶[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(3): 683-686.

- HUANG J F, XIA C K, CAO L Y, et al. Preparation of $\text{La}(\text{OH})_3$ nano crystalline by hydrothermal liquid-solid-solution synthetic process[J]. Journal of synthetic crystals, 2007, 36(3): 683-686.
- [6] 张昊然, 李清彪, 孙道华, 等. 纳米级银颗粒的制备方法[J]. 贵金属, 2005, 26(2): 51-56.
- ZHANG H R, LI Q B, SUN D H, et al. The preparation of silver nanoparticles[J]. Precious metals, 2005, 26(2): 51-56.
- [7] 全国有色金属标准化技术委员会. 超细粉末粒度分布的测定 X 射线小角散射法: GB/T 13221-2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- TC243/SC4. Nano meter powder-determination of particle size distribution-small angle X-ray scattering method: GB/T 13221-2004[S]. Beijing: Standard Press of China, 2004.
- [8] 裴世红, 秦栋, 刘莹莹, 等. 正交实验优化低分子质量聚丙烯酸钠合成工艺[J]. 热固性树脂, 2010, 25(4): 40-43.
- PEI S H, QIN D, LIU Y Y, et al. Synthesis process optimization of low molecular weight polyacrylic acid sodium by orthogonal experiment[J]. Thermosetting resin, 2010, 25(4): 40-43.
- [9] 魏志强, 夏天东, 冯旺军, 等. 化学还原法制备纳米银粉及性能表征[J]. 中国粉体技术, 2006, 12(3): 4-6.
- WEI Z Q, XIA T D, FENG W J, et al. Preparation and characterization of silver nano-particles by chemical reduction method[J]. China powder science and technology, 2006, 12(3): 4-6.
- [10] XUN W, JING Z, QING P, et al. A general strategy for nano crystal synthesis[J]. Nature, 2005, 437: 121-124.
- [11] 王辉, 曾美琴. X 射线小角散射法测量纳米粉末的粒度分布 [J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(1): 7-11.
- WANG H, ZENG M Q. Determination of partical size distribution of nanometer-sized powder by small angle X-ray scattering method[J]. Powder metallurgy technology, 2004, 22(1): 7-11.
- [12] 李艳玲, 邓卫华, 冀克俭, 等. 纳米氧化锌的制备及粒度表征[J]. 化工新型材料, 2013, 41(2): 104-105.
- LI Y L, DENG W H, JI K J, et al. Preparation and size characterization of nano-ZnO particles[J]. New chemical materials, 2013, 41(2): 104-105.

用稿声明

《贵金属》已加入科技期刊学术不端文献检测系统 (AMLC), 根据严重疑似学术不端文献 (ALM) 的判定标准:

- (1) 本文与发表在前的且本文未注明引用的其他文献的文字重合度大于 40%。
- (2) 一稿多发稿件中第一次发表以后重复发表的稿件, 包括同一作者改动已经发表的文献再次投稿发表的文章, 其改动部分少于 10%。

经系统检测, 对存在严重抄袭的稿件, 本刊将予退稿处理。

《贵金属》编辑部

2017 年 5 月