

正交设计优化纳米银粉制备的研究

李芝华, 王炎伟, 于倩倩

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘要: 在较高浓度的 AgNO_3 溶液中, 采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂, 次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为还原剂, 通过化学还原法成功制备出纳米银粉。采用设计 3 因素 3 水平的正交实验 $L_9(3^3)$, 考察了还原剂浓度、保护剂用量及反应温度对纳米银粉粒度及形貌的影响, 获得制备纳米银粉的最佳条件: 在 AgNO_3 浓度为 1.0 mol/L 时, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 0.1 mol/L, PVP/ AgNO_3 (质量比)为 1:1, 溶液 pH 值为 1~2, 反应温度为 40 °C 的条件下, 制备出类球形、分散均匀、纯度高的纳米银粉, 其粒度主要分布在 30~50 nm 范围。

关键词: 纳米银粉; 化学还原; 正交设计

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0327-04

纳米银粉与普通银粉相比, 具有比表面积大、表面原子数多、表面能高, 且存在大量的表面缺陷和悬键, 具有高度的不饱和性及很高的化学反应活性。因此, 纳米银粉在力学、电学、热学、光学、催化等方面具有许多传统材料不具备的奇异特性^[1], 成为具有特殊性能的功能材料理论研究和应用开发的重要课题^[2]。

目前对纳米银粉制备的方法有不少报道, 主要的方法有喷雾热分解法、等离子体蒸发冷凝法、激光高温燃烧法、雾化法、机械研磨法等^[3,4], 但这些方法所需的条件一般都比较苛刻, 需要在低压惰性气氛中和专业的设备内生成金属纳米粉。高分子保护化学还原法^[5~7]因其实验设备简单、成本低、操作方便、节能等优点成为目前制备纳米银粉的主要方法。但目前大多数文献^[8~10]所报道的多偏重于银粉的粒度、形貌表征等方面的研究, 都是分别进行单因素实验选择最优条件。因此一般所采用的硝酸银溶液浓度较低(大多小于 0.1 mol/L), 并且进行的实验量也比较大, 这不仅限制了该技术在工业生产中的推广应用及大规模生产, 也造成不必要的浪费。

本研究中以较高浓度的硝酸银溶液($c(\text{AgNO}_3)=1.0 \text{ mol/L}$)作为前驱物, 在酸性溶液中, 用聚乙烯吡咯烷酮作保护剂, 六偏磷酸作分散剂, 经次磷酸钠还原, 直接制备出纳米银粉, 该方法制备周期短, 能够实现纳米银粉的较大规模生产。实验中采用正交设计优化纳米银粉制备的条件, 探讨还原剂浓度、保护剂用量和反应温度等因素对纳米银粉的粒度及形貌的影响, 确定了较优的反应控制条件, 成功制备出粒度均

匀、有良好分散性的高纯度球形纳米银粉。

1 试剂与方法

1.1 主要实验试剂

本实验中所使用的主要试剂(均为分析纯)有: AgNO_3 , 次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 六偏磷酸钠($(\text{NaPO}_3)_6$), 浓 H_2SO_4 , 1,2,3-苯并三氮唑($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$)。

1.2 实验步骤

首先将 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、PVP 和 $(\text{NaPO}_3)_6$ 混合配制成还原液, 用浓度为 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 调节还原液的 pH 值, 将混合液升至一定温度, 开动搅拌, 然后将 AgNO_3 溶液逐滴加入其中得到红棕色银溶胶。将制得的红棕色银溶胶静置后离心分离, 分别用质量分数为 1% 的 1,2,3-苯并三氮唑(钝化剂)、丙酮、无水乙醇洗涤、离心分离, 最后真空干燥, 即得到黑色纳米银粉样品。

1.3 纳米银粉的表征

主要采用 Tecnai G²20 型透射电子显微镜(TEM)分析纳米银粉的形貌、团聚情况及单个粒子的粒径尺寸; 采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射 (XRD) 仪检测纳米银粉的物相。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对反应的影响及推测反应机制

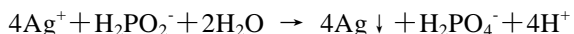
溶液 pH 值的大小对还原剂的还原性有很大的影响, 在不同的 pH 值下, 反应的反应速度显著不同。研

收到初稿日期: 2008-01-23; 收到修改稿日期: 2008-11-22

作者简介: 李芝华, 男, 1963 年生, 博士, 副教授, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8830838, E-mail: ligfz@mail.csu.edu.cn

究表明，次磷酸在酸性条件下可由正常型(不活泼)转变为活泼型(具有两个羟基的亚稳定态结构)^[11]，表现出比碱性条件下更高的反应活性，从而促进还原反应的进行，溶液pH值的降低能加快反应速度。但是在实验中发现，当pH值过低时，有银镜现象发生，可能是银析出过快来不及分散到溶液中的缘故。通过多次实验，控制溶液pH值在1~2的条件下进行反应。

NaH₂PO₂·H₂O还原AgNO₃的化学反应方程式如下：



实验中，加入NaH₂PO₂·H₂O量为理论用量的4倍，以保证AgNO₃被完全还原。在25℃下，反应体系中氧化剂电对与还原剂电对的标准电极电势分别为：

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.799 \text{ V};$$

$$E^0(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = -0.388 \text{ V}.$$

由公式^[12]：

$$\Delta E^0 = E^0_{(+)} - E^0_{(-)} \quad (1)$$

$$\Delta G = -nF\Delta E^0 \quad (2)$$

$$\lg K^0 = n\Delta E^0/0.0592 \text{ V} \quad (3)$$

计算得， $\Delta E^0 = 1.187 \text{ V} > 0.2 \text{ V}$ ， $\Delta G < 0$ ， $K^0 = 1.59 \times 10^{80}$ 。结果表明，该氧化-还原反应可以自发进行，并且反应向右进行得很完全。H⁺浓度的增加主要影响该反应的反应速度而对反应程度的影响可以忽略不计。因此，控制溶液pH值在1~2的条件下，既能实现反应程度高又能有可控的反应速度，以利于获得理想的纳米银粉。

2.2 正交实验结果分析

在搅拌速度、滴加速度、反应时间等反应条件固定的情况下，采用1.0 mol/L的高浓度AgNO₃溶液，按正交实验的设计方法，确定NaH₂PO₂·H₂O浓度(A)、PVP/AgNO₃质量比(B)和反应温度(C)等3个主要因素对纳米银粉粒度及形貌的影响，每个因素给定3水平，具体见表1。

表1 实验因素与水平

Level	Factor		
	A c(NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O) /mol·L ⁻¹	B PVP/AgNO ₃ (weight ratio)	C Temperature /°C
1	0.05	0.74 : 1	30
2	0.1	1 : 1	40
3	0.2	1.5 : 1	50

按3因素3水平的L₉(3³)正交实验方案表(见表2)，在不同的实验条件下分别进行9次实验。制备出的纳米银粉采用TEM进行观察分析，实验1到实验9得到纳米银粉的TEM照片分别与图1a~图1i一一对应。以银粉

平均粒度为标准，通过直观分析法来判断不同因素对实验结果的影响，其直观分析结果如表3所示。

从表3中可以看出，在所选定的3个因素中对纳米银粉粒度影响最大的因素为还原剂的浓度A，其次是反应温度C，最后是保护剂的加入量B，即3个因素对实验结果的影响程度依次为A>C>B。但3个因素的极差R值相差不大，说明3个因素对纳米银粉粒径影响都比较显著。综合考察纳米银粉粒度及分散性，同时考虑试剂用量，得到纳米银粉的最佳制备条件为A₂B₂C₂，即NaH₂PO₂·H₂O的浓度为0.1 mol/L，PVP/AgNO₃质量比为1:1，反应温度为40℃。在最佳条件下制备得到的纳米银粉的TEM照片如图1j所示。从图1j中可以看出，纳米银粉呈球形或类球形，分散性比较好，并且粒度分布比较窄，即粒度分布均匀，主要集中在30~50 nm之间。

表 2 L₉(3³)正交设计实验方案及结果

Table 2 Projects and results of orthogonal design of L₉(3³)

Run no.	A	B	C	Mean size/nm
1	1	1	1	17
2	1	2	2	22
3	1	3	3	22
4	2	1	2	32
5	2	2	3	30
6	2	3	1	25
7	3	1	3	90
8	3	2	1	27
9	3	3	2	30

表 3 直观分析结果

Table 3 Results of the intuitionistic analyse

Factors	Mean size of silver nanoparticles/nm			
	Level 1	Level 2	Level 3	R
A	20.333	29.0	49.0	28.667
B	46.333	26.333	25.667	20.666
C	23.0	28.0	47.333	24.333

*R=maximum - minimum

2.3 XRD分析

所制纳米银粉的XRD图谱如图2所示。图中各衍射峰与标准晶态银卡片(JCPDS NO. 4-0783)上的保持一致，粉末呈面心立方结构。图中有4个明显的特征峰，对应依次为(111)，(200)，(220)，(311)。除此之外，图谱中并未见有其它明显的杂质物相衍射峰的存在，说明所制备纳米银粉较为纯净，杂质离子含量少。同时衍射峰相当尖锐，说明所制得的纳米银粉结晶程度良好。

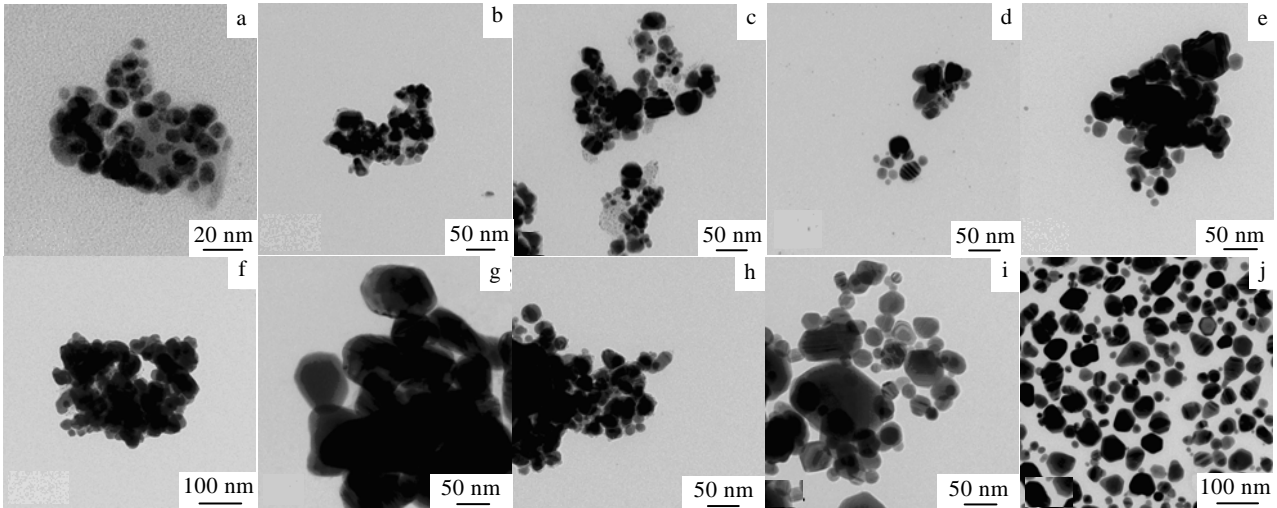


图 1 不同条件下制备纳米银粉的TEM照片

Fig.1 TEM images of silver nanoparticles under different conditions: (a) No.1; (b) No.2; (c) No.3; (d)No.4; (e) No.5; (f) No.6; (g) No.7; (h) No.8; (i) No.9; and (j) the optimal condition

2.4 PVP 用量对纳米银粉粒度的影响及其作用机制

保护剂 PVP 的用量对纳米银粉粒度与分布有重要的影响。在上述正交实验中，PVP/AgNO₃ 质量比对得到的纳米银粉粒度的影响如图 3 所示。从图中可以看出随着 PVP 用量增加纳米银粉平均粒度减小，当 PVP 加入量到达一定值后银粉粒度减小趋势明显降低。但是当 PVP 用量太多时容易引起体系的黏度增加，造成后期固液分离困难，进而会影响制得纳米银粉的纯度。因此选择一合适用量的 PVP 是保证纳米银粉粒度小、分散性好和纯度高的关键。

致，易得到球形或类球形颗粒。PVP因不带电荷，其分散作用主要归于位阻效应，PVP分子通过N和O原子与纳米Ag粒子的表面原子配位，留下C-H长链伸向四周，阻止了纳米Ag粒子之间的相互团聚，其作用机制如图4所示。

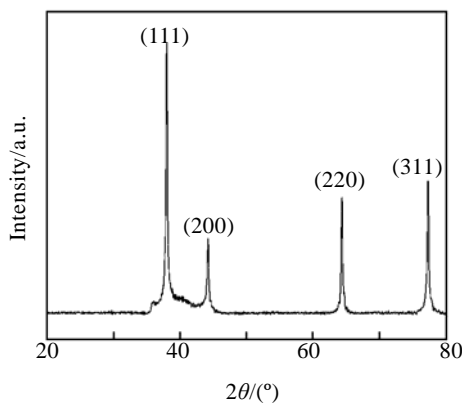


图 2 纳米银粉的 X 射线衍射图谱
Fig.2 XRD pattern of nanosized silver

银是疏水性的，当银晶核一旦形成，保护剂PVP分子中的疏水基立即被吸附于银晶核表面(同时存在物理吸附和化学吸附)，使晶核各方向的表面能趋于一

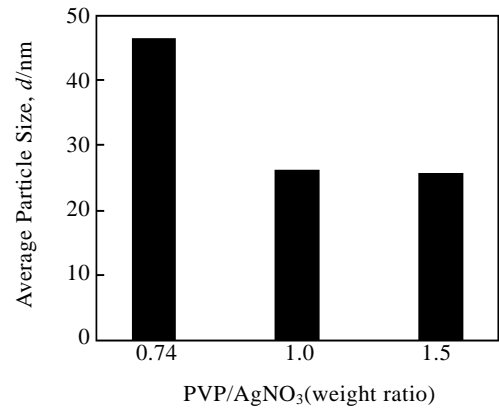


图 3 PVP/AgNO₃质量比对纳米银粉平均粒度的影响
Fig.3 Effect of PVP/AgNO₃ weight ratio on the silver nanoparticles size



图 4 PVP 的作用机制

Fig.4 Mechanism of function of PVP

3 结论

1) 在保护剂 PVP 和分散剂(NaPO_3)₆ 的作用下, 采用 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原较高浓度的 AgNO_3 体系制备出银溶胶, 通过调节溶液 pH 值的大小可以有效地控制反应速度。

2) 通过正交实验得出制备纳米银粉的最佳条件为: 当 AgNO_3 浓度为 1.0 mol/L 时, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 0.1 mol/L, 用量为理论用量的 4 倍, PVP/ AgNO_3 (质量比)为 1:1, 反应温度为 40 °C, 溶液 pH 值为 1~2。在此条件下, 成功制备出粒度主要分布在 30~50 nm 范围的球形纳米银粉, 且粒度分布窄、分散均匀、纯度高, 为 fcc 结构的晶态。

参考文献 References

- [1] Saito N, Nishiyama H, Sato K *et al.* *Surface Science*[J], 2000, 454(6): 1099
- [2] Xu X Y, Yang Q B, Wang Y Z *et al.* *European Polymer Journal*[J], 2006, 42: 2081
- [3] Chau J L H, Hsu M K, Hsieh C C *et al.* *Materials Letters*[J], 2005, 59: 905
- [4] Paszti Z, Peto G, Horvath Z E *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*[J], 2001, 178: 131
- [5] Chou K S, Ren C Y. *Mater Chem Phys*[J], 2000, 64: 241
- [6] Liao Li(廖立), Xiong Ji(熊继), Xie Kenan(谢克难). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 558
- [7] Sun Honggang(孙红刚), Liu Heng(刘恒), Yin Guangfu(尹光福)*et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1146
- [8] Song Yonghui(宋永辉), Liang Gongying(梁工英), Zhang Qiuli(张秋利)*et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 709
- [9] Yin Wanzhong(印万忠), Li Xianxue(李先学), Han Yuexin(韩跃新) *et al.* *Mining&Metallurgy*(矿冶)[J], 2003, 12(4): 48
- [10] Zhang Zongtao(张宗涛), Zhao Bin(赵斌), Hu Liming(胡黎明)*et al.* *Journal of East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报)[J], 1995, 21(4): 423
- [11] Gu Daming(固大明), Sun Moying(孙沫莹). *Journal of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学学报)[J], 2003, 35 (8): 1009
- [12] Office of Inorganic Chemistry in Dalian University Of Technology(大连理工大学无机化学教研室). *Inorganic Chemistry*(无机化学)[M]. Beijing: High Education Press, 2001: 202

Synthesis of Nanosized Silver Powder by Orthogonal Design

Li Zhihua, Wang Yanwei, Yu Qianqian
(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using sodium hypophosphite as the reducing agent, polyvinyl pyrrolidone as the protecting agent, the nanosized silver powder was synthesized by chemical reduction method in a highly concentrated silver nitrate solution. Using the orthogonal design method of three factors and three levels, the optimal conditions to prepare the nanosized silver powder were obtained by studying the effects of following factors, such as the concentration of reducing agent, the doses of protecting agent and the temperature, on the particles size and morphology of silver powder. The pure nanosized silver powders with quasi-spherical shapes and homogeneous distribution and diameter of 30 nm to 50 nm were synthesized under the conditions of AgNO_3 concentration of 1.0 mol/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration of 0.1 mol/L, PVP/ AgNO_3 weight ratio of 1 : 1, pH=1~2 and at 40 °C.

Key words: nanosized silver powder; chemical reduction; orthogonal design

Biography: Li Zhihua, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8830838, E-mail: ligfz@mail.csu.edu.cn