# 化学还原制作纳米银粉研究论文

来源：网络 作者：紫陌红颜 更新时间：2024-01-08

*纳米银粉具有比表面积大、活性高、熔点低、烧结性能好等优点，广泛用作催化剂材料、防静电材料、低温超导材料、电子浆料、医用抗菌材料、电极材料、生物传感器材料和生物标记物、光电器件等[1]。因此，纳米银粉的制备和性能研究越来越受到研究人员的关注。...*

纳米银粉具有比表面积大、活性高、熔点低、烧结性能好等优点，广泛用作催化剂材料、防静电材料、低温超导材料、电子浆料、医用抗菌材料、电极材料、生物传感器材料和生物标记物、光电器件等[1]。因此，纳米银粉的制备和性能研究越来越受到研究人员的关注。近年来，纳米银的制备技术发展迅速，方法多种多样，按制备条件可分为化学还原法(在水性或非水性溶剂中银离子的化学还原)、微乳液法[2]、模板法[3]、电化学法[4]、光诱导或光催化还原法、微波辅助或超声辅助法、辐射还原法等化学方法以及激光气相法、激光烧蚀法等[1，5]物理方法。化学还原法由于制备条件简单、易于控制而得到很好的应用。采用化学还原法制备纳米银，常用的还原剂有甲醛、葡萄糖、水合肼[6-7]、乙二醇[8-9]、次亚磷酸钠[10-11]、抗坏血酸[12]、双氧水、硼氢化钠等[13-15]，本研究采用报道较少的连二亚硫酸钠(俗称保险粉)作为还原剂，还原硝酸银/EDTA络合溶液体系，制备纳米级银粉。连二亚硫酸钠在酸性条件下极易分解，在碱性介质中是一种强还原剂，在碱性条件下(25℃)，其氧化还原半反应为。由上式可知，连二亚硫酸钠的氧化还原电位随着pH值的升高而下降，可见其还原能力随着pH值的升高而增强。本研究采用连二亚硫酸钠还原硝酸银/EDTA络合溶液制备粒度分布均匀的纳米银粉，考察化学还原反应条件对制得银粉的粒径大小和粒径分布的影响，以了解制得银粉粒径随还原条件变化的规律。

>1试验方法

称取一定量硝酸银溶于去离子水中，配成硝酸银溶液，另外称取一定量乙二胺四乙酸与氢氧化钠溶于去离子水中，配成乙二胺四乙酸的氢氧化钠溶液，以某一恒定的转速搅拌该溶液，均匀加入硝酸银溶液，配成Ag-EDTA络合溶液。称取一定量连二亚硫酸钠与少量氢氧化钠溶于去离子水中，配成碱性连二亚硫酸钠还原溶液，转移至梨形分液漏斗中。控制恒温水浴磁力搅拌器温度开关，保持Ag-EDTA络合溶液温度恒定，并保持一定转速搅拌该溶液，打开梨形分液漏斗阀门，控制还原剂溶液以一定的速度滴入Ag-EDTA络合溶液中;还原剂溶液滴加完毕后，再搅拌反应溶液5min，然后采用离心机离心、固液分离。银粉用去离子水洗涤3次后在真空干燥箱中于45℃下干燥12h;干燥后得到的银粉送X射线衍射、扫描电镜分析。试验药剂硝酸银、连二亚硫酸钠、乙二胺四乙酸、氢氧化钠均为分析纯。X射线衍射采用日本RIGAKU公司D/MAX-RB型X射线衍射仪;扫描电镜分析采用日本日立公司S-4800型场发射扫描电子显微镜。

>2结果与讨论

连二亚硫酸钠与硝酸银的反应摩尔比为1∶2。为了提高反应的转化率，试验采用连二亚硫酸钠过量的形式，实际连二亚硫酸钠用量为理论用量的1.5倍。初步试验发现，在AgNO3浓度为0.01mol/L，连二亚硫酸钠浓度为0.005mol/L，温度为20℃，搅拌器转速为300r/min，自然pH值条件下，向AgNO3溶液中以0.12mL/s的速度滴加连二亚硫酸钠，制得银粉平均粒径在250nm左右，且粒径分布不均匀。为了制备粒径更小的银粉，将AgNO3用EDTA溶液络合，替代AgNO3溶液。经过试验探索，在AgNO3与EDTA摩尔比为1∶1，Ag-EDTA络合溶液浓度为0.01mol/L，pH值为11左右，还原剂量为1.5倍理论用量，搅拌器转速为400r/min，反应温度为20℃，还原剂滴加速度为0.12mL/s的条件下制得银粉的粒径为100nm左右，且其均匀性较好，在此基础上进行条件试验，考察络合剂用量、Ag-EDTA浓度、pH值、还原剂浓度、反应温度、搅拌速度、还原剂溶液滴加速度对所制得银粉粒径的影响。

2.1络合剂用量对银粉粒径的影响在AgNO3溶液浓度为0.01mol/L，pH=11，还原剂量为1.5倍理论用量，搅拌器转速为400r/min，反应温度为20℃，还原剂滴加速度为0.12mL/s的条件下，络合溶液用量对银粉粒径的影响见图1(图中，D50表示样品累积粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径，也叫中值粒径，常用来表示粉体的平均粒度;D90表示样品累积粒度分布百分数达到90%时所对应的粒径，余图同)。随着络合剂EDTA用量增加，银粉粒径明显减小，在EDTA与硝酸银摩尔比为1.1∶1之后，银粉粒径随EDTA加入量的增加而减小的趋势减缓。Ag+与EDTA在溶液中形成结构稳定的螯合物，降低了Ag+的反应活性及Ag+的氧化还原电位，增大了还原反应的难度，因此能够得到粒径较小的银晶体颗粒。EDTA用量过量10%保证Ag+被完全螯合，继续增加EDTA的量对银粉粒径的影响不大。

2.2Ag-EDTA浓度对银粉粒径的影响在上述试验基础上，其它条件不变，保持EDTA过量10%，考察Ag-EDTA络合体系浓度对银粉粒径的影响(见图2)，可以看出，随着Ag-EDTA络合溶液浓度的降低，银粉粒径逐渐减小，在银离子浓度为0.005mol/L时，银粉粒径达到最小，平均粒径为60nm左右，并且粒度分布均匀。继续降低Ag-EDTA浓度，银粉粒径略有上升。

2.3pH值对银粉粒径的影响保持Ag-EDTA络合溶液浓度为0.005mol/L，EDTA过量10%，其它条件不变，Ag-EDTA络合溶液的pH值对银粉粒径的影响见图3。随着络合溶液pH值升高，银粉粒径逐渐减小，当pH值为11.5时，银粉粒度达到最小，随后银粉粒径减小趋势减缓，变化不大。pH值影响还原剂连二亚硫酸钠的还原能力和络合剂EDTA的络合能力。络合剂EDTA适宜的pH值范围为10以上，pH过低，EDTA解离不完全，络合能力降低;pH过高，则Ag+与OH-结合生成氢氧化银，并迅速转化为黑色的氧化银析出溶液，还原反应难以继续进行。

2.4还原剂浓度对银粉粒径的影响Ag-EDTA络合溶液浓度为0.005mol/L，EDTA过量10%，pH值为11.5的条件下，其它条件不变，还原剂浓度对银粉粒径的影响示于图4。随还原剂浓度的降低，银粉粒径逐渐减小，还原剂浓度为0.0075mol/L时，银粉粒径达到最小;继续降低还原剂浓度，银粉粒径变化不大。本试验采用向银溶液中滴入还原剂溶液的方法，降低滴加的还原剂溶液的浓度，单位时间内加入的还原剂量减少，反应速度慢，银晶核生成粒度小且经搅拌很快分散到溶液中，有利于制备小颗粒银粉。

2.5搅拌速度对银粉粒径的影响Ag-EDTA络合溶液浓度为0.005mol/L，EDTA过量10%，pH值为11.5，还原剂浓度为0.0075mol/L，其它条件不变，搅拌速度对银粉粒径的影响见图5。可以看出，加大搅拌速度可以明显减小反应制得的银粉粒度，在搅拌速度为400r/min时，银粉粒径最低，继续加强磁力搅拌器的搅拌速度，银粉粒度变化不大。

2.6反应温度对银粉粒径的影响Ag-EDTA络合溶液浓度为0.005mol/L，EDTA过量10%，pH值为11.5，还原剂浓度为0.0075mol/L，搅拌转速为400r/min，其它条件不变，反应温度对银粉粒径的影响示于图6。随着反应温度升高，银粉粒径有减小的趋势，在温度50℃时达到最低，继续升高反应温度银粉粒径减小的趋势减缓。由阿累尼乌斯定律可知，提高反应体系的温度可以加快反应进行的速度，温度每升高10℃，化学反应速率增加2~3倍。提高反应温度，还原反应加快，银的成核反应速率增加，在银离子浓度及扩散有限的条件下，银晶核的生成占主导地位，获得的银粉粒径减小。

2.7还原剂溶液滴加速度对银粉粒径的影响Ag-EDTA络合溶液浓度为0.005mol/L，EDTA过量10%，pH值为11.5，还原剂浓度为0.0075mol/L，搅拌转速为400r/min，反应温度为50℃，还原剂溶液的滴加速度对银粉粒径的影响见图7。随着还原剂溶液的滴加速度降低，制得银粉粒径逐渐减小，当滴加速度为0.12mL/s时，银粉粒径达到100nm以下。滴加速度为0.06mL/s时制得银粉粒径最小。当滴加速度快的时候，短时间内加入大量还原剂，反应速度过快，银晶核生成后在还原气氛下迅速长大，所生成的银粉颗粒粒径较大。降低滴加速度，反应速度降低，银晶核生成后消耗了还原剂，晶核来不及长大就分散到整个溶液中，降低了晶核长大的可能。以上条件试验表明，在Ag-EDTA络合溶液浓度为0.005mol/L，EDTA过量10%，pH值为11.5，还原剂浓度为0.0075mol/L，搅拌转速为400r/min，反应温度为50℃，还原剂滴加速度为0.06mL/s的条件下，制得银粉的粒径最小。图8为所制得银粉的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)图像，可以看出，银颗粒整体分散性较好，且基本呈类球形;银颗粒粒径基本在40~80nm之间，平均粒径约为58nm。为了考察制得银粉的晶体结构，进行了X射线衍射分析(见图9)，在2θ=35°~85°有5个衍射峰，经过与标准谱图对照，它们分别为面心立方金属银的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)5个晶面的衍射峰，无其它杂质峰，这表明所制备的样品为面心立方结构的单相纳米银粉。

>3结论

1)以Ag的EDTA络合溶液替代AgNO3溶液，采用连二亚硫酸钠作还原剂制备纳米银粉。与直接还原AgNO3溶液相比，采用Ag-EDTA络合溶液制得的银粉粒径明显减小，银粉呈类球形，粒度均匀、分散良好。

2)通过条件试验探索得到制备纳米银粉的最优条件为:Ag-EDTA络合溶液浓度0.005mol/L，EDTA过量10%，pH值11.5，还原剂浓度0.0075mol/L，搅拌转速400r/min，反应温度50℃，还原剂滴加速度0.06mL/s;制得银粉的平均粒径约为58nm，XRD测试分析表明所制备的银粉为单相面心立方结构的银。

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！