

化学法制备纳米银及其应用

余博西, 耿焕然, 汤皎宁*, 万学娟

(深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳大学材料学院, 广东 深圳 518060)

摘要:采用液相化学还原法,以硝酸银作银源研究反应物的浓度、表面活性剂用量、温度等因素对纳米银形貌和粒径的影响。在常温,较高 AgNO_3 质量浓度(30 g/L)下,使用1.2 g的PVP制备出平均粒径在80 nm的纳米银胶,并探讨了其热性能与导电性能。结果表明,随着银胶质量浓度的增大,其导电性有所增加。所制备的纳米银胶不残留各种无机物,经浓缩后可直接获得导电油墨,避免了传统制备导电油墨过程的离心分散造成的产量损失与二次改性问题。

关键词:纳米银;化学还原法;水合肼;导电性

中图分类号:0614.122

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0087-05

Preparation and application of silver nanoparticles by chemical method

SHE Bo-xi, GENG Huan-ran, TANG Jiao-ning*, WAN Xue-juan

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: The silver nanoparticles are prepared by chemical reduction method in aqueous solutions using silver nitrate as a source of silver. The effects of the concentration of reactants, the amount of surfactant and temperature on morphology and size of silver nanoparticles are studied. The silver colloids with an average size of 80nm are obtained by using 1.2 g of PVP and high concentration (30 g/L) of AgNO_3 at room temperature. Their thermal behavior and conductivity are also discussed. The results show that the conductivity increases with the increase of silver sol concentration. Silver colloids obtained have no residual inorganics and can be directly used as conductive ink, which effectively avoids the reduction of silver particles in the centrifuge process and the second surface modification of silver nanoparticles.

Key words: silver nanoparticles; chemical reduction; hydrazine hydrate; conductivity

纳米银粉具有最高的导电性能以及良好的化学稳定性,由于纳米银粒径较小,常规的固液分离手段对其已经不适用,需采用较高转速($> 30\ 000\ \text{r/min}$)的离心分离手段,同时溶剂的挥发将对环境造成一定污染。一方面设备昂贵,另一方面每次分离所得纳米粒子的量有限,所得粉末接着要面对二次分散的问题,而且在多次的转移过程中造成纳米粒子的损失。因此在纳米银的制备与应用之间应寻找一条有效路径,减少纳米银的损失并解决二次分散问题。因此,笔者通过制备工艺的优化,得到稳定分散、浓度较高的纳米银胶,并经冷冻干燥技术处理后直接应用到导电油墨^[1-19]。

1 实验部分

1.1 主要试剂与设备

主要试剂:无水乙醇,天津市进丰化工有限公司生产;硝酸银,天津市大茂化学试剂厂生产;80%水合肼,天津市大茂化学试剂厂生产;聚乙烯吡咯烷酮K88-96,天津市大茂化学试剂厂生产;氨水,天津市富宇精细化工有限公司生产,实验中所使用试剂均

为分析纯。

主要设备:扫描电子显微镜,SU-70型,日本日立生产;X射线衍射仪,D8 Advance型,德国布鲁克AXS公司生产;热分析系统,DSC Q200,TGA Q50型,美国TA仪器生产;纳米粒度检测仪,ZetaPlus型,布鲁克海文仪器公司生产;紫外分光光度计,UV-2450型,英国VG公司生产。

1.2 纳米银的制备

将0.5 g AgNO_3 溶解在1 mL氨水(25%)中,加入10 mL水。将0.5 g分散剂PVP溶解在50 mL溶剂与银氨溶液混合均匀,0.6 mL水合肼加入另外40 mL溶剂中。在室温下,将还原剂溶液逐滴滴加至银氨离子与PVP的混合溶液中,搅拌速度为1 000 r/min,时间为0.5 h。在基本工艺基础上,逐步优化各参数。

1.3 表征方法

利用SEM和纳米粒度检测仪对样品的形貌粒径进行表征;采用XRD表征纳米银的结构,扫描角度 2θ 为 $10\sim 90^\circ$,测试样品是通过将一定浓度的纳米银胶在载玻片的中心约 $1.5\ \text{cm}\times 1.5\ \text{cm}$ 区域涂

覆一层,待其自然风干,再涂覆一层,如此反复 10 次而制得;测定样品的 TG 与 DSC 曲线表征其热性能,将纳米银胶干燥成粉末后刮出制样,使用氮气作为保护气,流量为 30 mL/min,以 10°C/min 的升温速率将样品从室温加热至 600°C;使用透明胶带纸在聚酰亚胺(PET)薄膜上贴上下 2 排共 12 个面积为 2 cm×2 cm 的方块,分别滴加 1 mL 适量样品,之后用洗耳球将涂膜吹均匀,300°C 下在管式马弗炉中烧结 1 h,测试膜的导电性。

2 结果与讨论

2.1 纳米银制备工艺

2.1.1 温度对纳米银性能的影响

在制备纳米银的氧化还原反应中,温度是一个重要的因素。随着温度的升高,反应物的热力学运动速率增加,在同一时间段内,更多的银离子遇到还原剂被还原,加快反应速率会形成更多的晶核。因此要寻找一个平衡温度,使得较多的晶核形成,同时将晶核的长大控制在一定的范围内。在基本工艺参数基础上,考察 10、20、40、70°C 时所还原出的银颗粒粒径形貌的变化,如图 1 所示。

由图 1 可以看出,随着温度的升高,银颗粒的大小形貌发生了很大的改变。原因是水合肼还原性很强,在很短的时间内就将银离子还原出来,不需要比

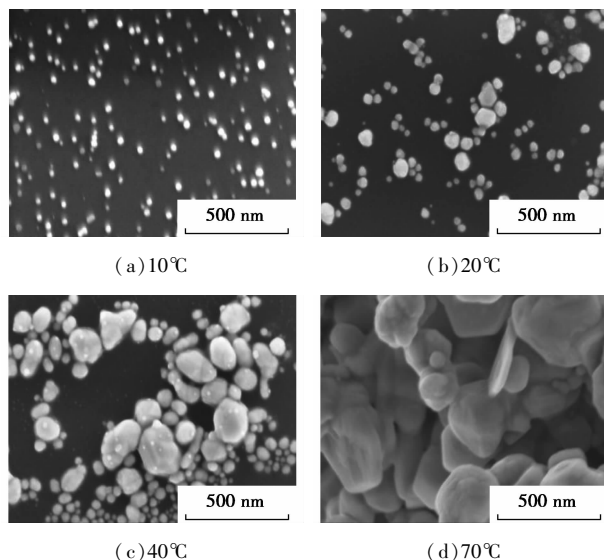


图 1 温度对银颗粒形貌的影响

较高的温度为其提供驱动力,甚至在 10°C 时形核速度就足够大,此时取得的结果较理想,如图 1(a) 所示,形成的粒子为规则的球形,且粒子粒度分布很窄,在 15~30 nm 之间。随着温度的升高,核长大的速度超过了形核速度,导致粒子长大,且粒径分布变宽,并且温度越高,这一现象就越明显,到 70°C 时粒子大小已经达到了微米级别。但是,若要提供给体系低于常温的反应温度需要额外的设备,在实际生产中不易达到要求,而常温下制备的纳米银,虽然其

(上接第 86 页)

釜中,再加入氟硅酸钠制得氟化钠,经化学分析,所制氟化钠符合 YS/T 517—2006^[10] 要求,实现了废碱氢氧化钠的循环利用,利用率达到 78% 以上。

4 结论

以磷肥副产氟化钠为原料,系统考察了氢氟酸加入比例、反应液固比、反应时间、反应温度等因素对氟化锂产品纯度、收率的影响,获得制备工业级氟化锂的较优工艺条件为: $n(\text{HF})/n(\text{F}) = 15\%$,液固比 = 8~10, $T = 75 \sim 85^\circ\text{C}$, $t = 5 \sim 6 \text{ h}$, $n(\text{Li})/n(\text{F}) = 1.05$,在此条件下可制备出符合国标 GB/T 22666—2008 要求的氟化锂产品,并把反应产生的废碱氢氧化钠用于生产氟化钠,废碱利用率可达到 78% 以上。

参考文献

[1] Alfons P, Oliver L, Taiju T. Emissions pectroscopic characterization of F-2 colour centres in a LiF crystal[J]. Optics Communications,

2002, 214:305.

- [2] Rosa M M, Antonella M, Giancarlo C R, et al. Active stripe-waveguides produced by electron beam lithography in LiF single crystals[J]. Optics Communications, 1998, 153:223.
- [3] Basieva T T, Konyushkina V A, Kuznetsov S V. Thermal conductivity of γ -irradiated LiF single crystals[J]. Technical Physics Letters, 2008, 34(8):702.
- [4] 刘海霞. 氟化锂生产工艺研究进展[J]. 轻金属, 2011, (3): 11-13.
- [5] Robert D Goodenough. Lithium fluoride production; US, 3179495 [P]. 1965-04-20.
- [6] Robert D Goodenough. Lithium fluoride production; US, 3241914 [P]. 1966-03-22.
- [7] Robert D Goodenough, Thomas G Cook. Lithium fluoride production; US, 3132922 [P]. 1964-05-12.
- [8] 罗丽,程温莹,杨建元. 利用氟离子选择性电极测定锂[J]. 分析化学, 1996, 24(12):1473-1474.
- [9] 付献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学(下,第四版)[M]. 北京:高等教育出版社,1998.
- [10] 国家发展和改革委员会. YS/T 517—2006, 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [11] 中国国家标准化管理委员会、中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 22666—2008 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,2009. ■

粒径相对来说较大,且粒径分布较宽,但小粒子可以填充于大粒子的间隙,使银粒子在一定空间内大量堆填,达到了导电油墨的需求,故采用常温下制备纳米银胶体。

2.1.2 分散剂用量对银胶性能的影响

在基本工艺参数基础上,调整 PVP 的质量分别为 0.4、0.3、0.2、0.1 g,考察分散剂 PVP 质量对银胶性能的影响,如图 2 所示。

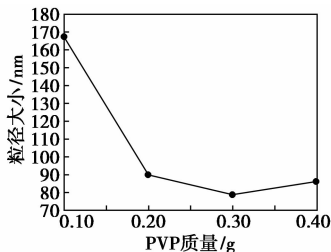


图2 PVP用量对银颗粒粒度的影响

从图2中可以看出,当降低PVP的用量时,粒径的变化在刚开始时减少不明显,随着PVP用量继续降低,粒径增大。这是由于:作为非离子型表面活性剂,PVP主要通过空间位阻效应来实现对银颗粒的保护,PVP具有较长的分子链,且黏度较大,一个大分子上就有较多的O、N孤对电子与银形成配位键,且其较长的C—H链可以将银颗粒包覆良好,其悬浮在胶体中与其他大分子产生交连不易下沉;或者由于其较高的黏度,其自由运动受到了阻碍,包裹在其中的银颗粒与其他颗粒碰撞的机会减少,因而颗粒不易长大。

对于高聚合度的PVP,在用量开始减少时,其混合溶液的黏度降低使得反应物质运动速度加快,有利于形成更多的晶核,因而粒径有减小的趋势;当其用量减少到一定程度时,没有足够量的保护剂包裹银颗粒使得粒径有所增加。因此,在使用0.5g的硝酸银制备纳米银胶体时,若降低PVP的用量,选择0.2g的PVP是合适的,即硝酸银与PVP的质量比为5:2,所制备出的纳米银如图3所示。

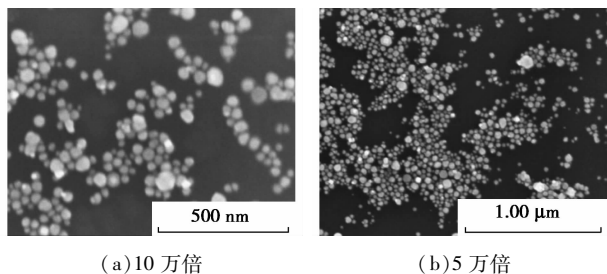


图3 银颗粒扫描电镜图

2.1.3 银盐浓度对银胶性能的影响

选用硝酸银为银盐。选用0.5g硝酸银溶液、1mL氨水、0.2gPVP、0.3mL水合肼、10mL水、90mL无水乙醇制备样品,编号为1。在此工艺基础上,水和无水乙醇的量不变,其他试剂用量依次成倍增加($\times 2$ 、 $\times 3$ 、 $\times 4$ 、 $\times 5$ 、 $\times 6$ 、 $\times 7$ 、 $\times 8$),编号为2~8。各工艺方案激光粒径对比如图4。

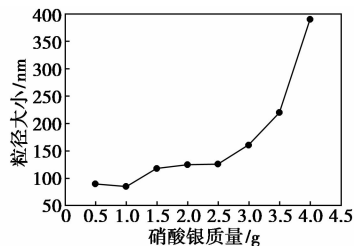


图4 硝酸银质量对银颗粒粒度的影响



图5 硝酸银浓度对银颗粒形貌的影响

从图 4 中可以看出,当硝酸银的质量从 0.5 g 提高到 1 g 时,银颗粒的激光粒径几乎无变化。原因是银离子质量浓度的增加导致形核速度与生长速度同时增长,并在此质量浓度下,单位体积里的银颗粒并不是多到新形成的核马上与其他核聚集到一起的程度。当硝酸银的质量进一步增加时,银颗粒的粒径发生了明显增长,原因是虽然形核速度随着硝酸银质量浓度的增长而增加,但单位体积内的核浓度过高,导致核的聚集长大。扫描电镜如图 5 所示。

由图 5 可以看出,当硝酸银的质量浓度达到 30 g/L 以上时,绝大多数银颗粒粒径在 100 nm 以上。故在此工艺条件下制备纳米银胶时,硝酸银的质量浓度最高应为 30 g/L。

综上所述,制备导电油墨填料纳米银的最优工艺为:常温,3 g AgNO_3 与 6 mL 氨水络合,并加入 10 mL 水、1.8 mL 水合肼作还原剂溶解在 10 mL 无水乙醇中,搅拌速度为 1 000 r/min,还原剂溶液与银氨溶液交替滴加至溶有 1.2 g PVP 的 70 mL 无水乙醇溶液中。

2.4 纳米银胶的结构分析

采用平均粒径约为 80 nm 的纳米银,经干燥冷冻技术制备成质量浓度为 120 g/L 的纳米银胶进行 XRD 测试,结果如图 6 所示。

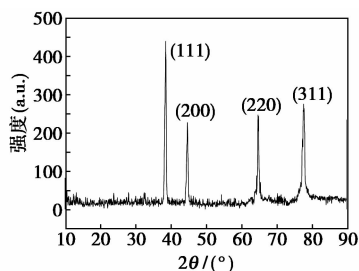


图 6 导电油墨 XRD 图

从图 6 中可以看出,样品在 37.9、44.2、64.4、77.3° 出现 4 个衍射峰,与标准 JCPDS 卡片中的 65-2871 卡吻合性很好,与 Ag 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面分别对应,说明银呈 Fcc 结构,且结晶性好。同时说明冷冻干燥技术除去了过量的还原剂、络合剂及其他副产物,得到了表面活性剂分散良好的纳米银。

2.5 纳米银的热性能

导热油墨的热分析曲线如图 7、图 8 所示。

结合导电油墨 DSC 结果, TG 图像大致可以分为 5 个阶段:第 1 阶段,室温至 100℃,在这一阶段

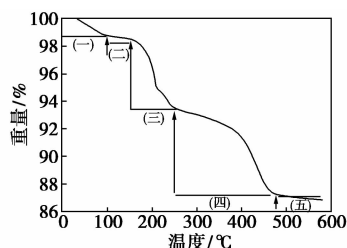


图 7 导电油墨的 TG 分析

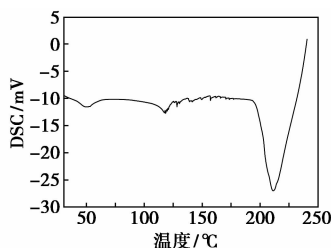


图 8 导电油墨的低温 DSC 分析

中,导电油墨试样的质量持续减少,认为是试样在制备及测试时,吸收了空气中的部分水分,水分的蒸发导致试样质量的下降。第 2 阶段 100~150℃,试样质量没有明显变化,所吸附的低沸点的杂质挥发完全,而纳米银没有发生物理或化学变化。第 3 阶段 150~250℃,结合 DSC 可看出,在 180℃ 时,开始出现 1 个吸热峰,表明纳米银开始熔融,同时伴随着质量递减。纳米银的熔融对高分子聚合物的分解起到了催化作用,使得质量降低。当温度达到 250℃ 时,吸热峰结束,表明此时已完成纳米银的熔融过程。随着温度继续升高,PVP 分解,且在 480℃ 时分解完全。直到最后一个阶段温度升至 600℃,此时既完成了银颗粒的熔融,又完成了 PVP 的分解,试样不再发生明显的理化性质改变。根据银胶的热性能,在保证纳米银完全熔融的情况下,选择烧结温度为 300℃。

2.6 银胶中银质量浓度对导电性的影响

纳米银颗粒作为导电油墨中承载导电功能的主要成分,理论上其质量浓度越高导电性能应该越好,因此油墨中需要有充足的银颗粒,即银胶的质量浓度越高越好。在前面提到,银胶由冷冻干燥技术去杂质干燥而成,在此过程中,纳米银的性状理论上没有发生变化,无需考虑常见油墨制备问题中高质量浓度的油墨在保存时由于呈流动状态,因纳米银颗粒过多、距离过近增加聚集沉降几率而导致稳定性差的问题。因此只需考察纳米银胶的质量浓度对其导电性能的影响,并综合经济因素来确定银胶的使用浓度。

调整银质量浓度从 20 g/L 至 120 g/L, 梯度为 20 g/L, 从左至右依次为 I、II、III、IV、V、VI 样品, 如图 9 所示。烧结后测得样品电阻率分别为 6.76×10^{-2} 、 2.38×10^{-2} 、 6.24×10^{-3} 、 1.12×10^{-4} 、 9.92×10^{-5} 、 $7.19 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 如图 10 所示。由图 10 可知, 随着油墨中银质量浓度的增加, 其电阻率逐渐下降, 导电性有所增强。

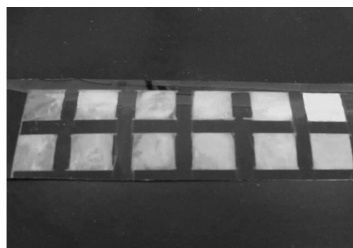


图 9 膜烧结样品

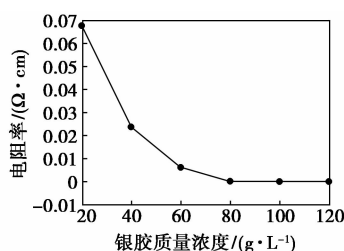


图 10 不同银胶质量浓度的电阻率

3 结论

(1) 制备纳米银胶的最优工艺为: 常温, 3 g AgNO₃ 与 6 mL 氨水络合, 并加入 10 mL 水、1.8 mL 水合肼作还原剂溶解在 10 mL 无水乙醇中, 搅拌速度为 1 000 r/min, 还原剂溶液与银氨溶液交替滴加至溶有 1.2 g PVP 的 70 mL 无水乙醇溶液。制得的银胶平均粒径在 80 nm 左右, 结晶度高。这种银胶制备浓度高, 节省原料, 且表面活性剂的用量较少, 低沸点的副产物可除去, 可直接应用于导电油墨。

(2) 通过对纳米银胶的热分析可知, 在 180℃ 纳米银开始熔融过程, 250℃ 完成熔融, 确定导电银胶的烧结温度在 300℃ 左右, 保证银胶全部熔融。

(3) 随着银胶中银质量浓度的增加, 其导电性也随之有所增强。质量浓度为 120 g/L 时, 电阻率为 $7.19 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

参考文献

[1] Chen Z T, Gao L A. A facile and novel way for the synthesis of nearly monodisperse silver nanoparticles [J]. Mater Res Bull, 2007, 42(9): 1657 - 1661.
[2] Yu D B, Yam V W W. Controlled synthesis of monodisperse silver

nanocubes in water [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(41): 13200 - 13201.
[3] Zhou Y, Wang C Y, et al. A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal nanorods and Ag dendrites [J]. Adv Mater, 1999, 11(10): 850 - 885.
[4] Liu S, Yue J, Gedanken A. Synthesis of long silver nanowires from AgBr nanocrystals [J]. Adv Mater, 2001, 13(9): 656 - 658.
[5] Washio I, Xiong Y, et al. Reduction by the end groups of poly(vinyl pyrrolidone): A new and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates [J]. Adv Mater, 2006, 18(13): 1745 - 1749.
[6] 何为, 杨颖. 导电油墨制备技术及应用进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(11): 30 - 33.
[7] Burden A P. Materials for field emission displays [J]. International Materials Reviews, 2001, 46(05): 213 - 216.
[8] Fleming J G, Lin S Y, El-Kady I, et al. All-metallic three-dimensional photonic crystals with a large infrared bandgap [J]. Nature, 2002, 417(6884): 52 - 55.
[9] Dick L A, McFarland A D, Haynes C L, et al. Metal film over nanoparticle (MFON) electrodes for surface-enhanced raman spectroscopy (SERS): Improvements in surface nanostructure stability and suppression of irreversible loss [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(4): 853 - 860.
[10] Zhao G J, Stevens S E J. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion [J]. Biometals, 1998, 11(1): 27 - 32.
[11] Marini M, de Niederhausen S, Iseppi R, et al. Antibacterial activity of plastics coated with silver-doped organic-inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel processes [J]. Bio-macromolecules, 2007, 8(4): 1246 - 1254.
[12] Dias H V R, Batdorf K H, Fianchini M, et al. Antimicrobial properties of highly fluorinated silver(I) tris(pyrazolyl) borates [J]. J Inorg Biochem, 2006, 100(1): 158 - 160.
[13] Ramstedt M, Cheng N, Azzaromni O, et al. Synthesis and characterization of poly(3-sulfopropylmethacrylate) brushes for potential antibacterial applications [J]. Langmuir, 2007, 23(6): 3314 - 3321.
[14] Su M, Li S Y, David V P. Microcantilever resonance-based DNA detection with nanoparticle probes [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(20): 3562 - 3564.
[15] Sengupta S, Eavarone D, Capila I, et al. Temporal targeting of tumour cells and neovasculature with a nanoscale delivery system [J]. Nature, 2005, 436(7050): 568 - 572.
[16] Yang N J, Aoki K. Voltammetry of the silver alkylcarboxylate nanoparticles in suspension [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(25/26): 4868 - 4872.
[17] Khanna P K, et al. Nanosized silver powder via reduction of silver nitrate by sodium formaldehydesulfoxylate in acidic pH medium [J]. Materials Letters, 2003, 57(15): 2242 - 2245.
[18] 贾志谦, 刘忠洲. 液相沉淀法制备纳米粒子的过程特征和原理 [J]. 化学工程, 2002, 30(1): 38 - 41.
[19] Pastoriza-Santos I, Liz-Morzan L M. N,N-Dimethylformamide as a reaction medium for metal nanoparticle synthesis [J]. Adv Funct Mater, 2009, 19(5): 679 - 688. ■