



明胶对液相还原法制备超细银粉的影响

邓南林, 袁鸽成, 刘 华, 骆志捷, 李 倩, 秦典成

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:以抗坏血酸为还原剂,明胶为分散剂,硝酸银为反应前驱体,采用液相还原法制备超细银粉,研究明胶用量及加入方式对银粉形貌、粒径及分散性的影响,探讨明胶的分散机制,利用 X 射线衍射分析、能谱分析、扫描电镜和透射电镜对银粉进行表征。结果表明,超细银粉为近球形,粉体颗粒粒径为 0.1~1.2 μm ;明胶对银粉的形状无明显影响,但是可以改变银粉的粒径和分散性;随着明胶用量的增大,粉体的粒径增大,分散性能变好;明胶的分散机理主要表现为空间位阻机制。

关键词:超细银粉;明胶;分散机理

中图分类号:TQ063 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2013)06-0041-04

Effects of Gelatin on Ultra-fine Silver Powders Prepared by Liquid Phase Reduction Method

DENG Nanlin, YUAN Gecheng, LIU Hua,
LUO Zhijie, LI Qian, QIN Diancheng

(School of Materials and Energy,

Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: With ascorbic acid as reductant, gelatin as dispersant, AgNO_3 as reaction precursor, ultra-fine silver powders were prepared by liquid phase reduction method. The effects of dosage and adding ways of gelatin on particle size, morphology and dispersion were investigated, and the dispersion mechanism of gelatin was explored. The silver powders were characterized by means of XRD, EDS, SEM and TEM. The results show that the ultra-fine silver particles are nearly spherical, and 0.1 to 1.2 μm in size. There is no significant effect of gelatin on the morphology of silver particles, but some effects on the particle size and the dispersion. As the dosage of gelatin increase the size of silver particles is larger, the dispersion is better. The dispersion mechanism of gelatin is mainly stereo-hindrance effect.

Key words: ultra-fine silver powder; gelatin; dispersion mechanism

银粉具有优异的导电、抗菌、催化、吸波等一系列

特殊性能,广泛应用于电子、电器、化工、医药、军事、航天航空等工业领域^[1-2],尤其在电子、电器领域,已成为各种元器件最关键的功能材料。随着电子电器元件向微型化、集成化、智能化趋势发展,对银粉的形状、粒径及分散性等特性提出了更高的要求,而这些特性与其制备方法密切相关。液相还原法制备的银粉表面干净,杂质少,成本低,过程易操控,近年来,国内外关于液相还原法制备超细银粉的研究均有不少报道^[3-5],但是其团聚效应导致颗粒的分散性及均匀性均较难控制;因此,在液相还原法中如何对银粉的形貌、粒径及分散性进行控制,以获得粒径均匀、分散性好的超细银粉显得尤为重要。本文中以明胶为分散剂,探讨明胶用量及加入方式对银粉形状、粒径及分散性的影响,研究明胶对抗坏血酸还原硝酸银制备超细银粉的分散行为及机理,为液相还原法制备分散性好的超细银粉提供参考。

1 实验

称取适量的硝酸银溶于去离子水中,配成 50 mL 浓度为 0.5 mol/L 的硝酸银溶液,记为溶液 A;称取适量的抗坏血酸溶于去离子水中,配成浓度为 0.25 mol/L 的抗坏血酸溶液 ($n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6):n(\text{AgNO}_3)=2:1$),记为溶液 B;称取一定质量比(明胶的质量与硝酸银的质量比)的明胶溶于去离子水中,配成溶液 C;量取适量氨水 (NH_3 质量分数为 25%~28%)稀释为 NH_3 质量分数为 4% 的稀氨水,记为溶液 D。在研究明胶用量对银粉特征的影响时,将溶液 B、C 混合倒入烧杯并置于恒温水浴锅中加热到 40 $^\circ\text{C}$;在研究明胶加入方式对银粉特征的影响时,一定量的明胶按以下 3 种方式加入:1)将明胶溶液全部加入硝酸银溶液中;2)将明胶溶液全部加入抗坏血酸溶液中;3)将明胶溶液对半分别加入硝酸银溶液和抗坏血酸溶液中。在以上各工艺中,均将硝酸银体系溶液逐滴加入抗坏血酸体系中,调节搅拌速度为 550 r/min,并用配好的溶液 D 调节反应液的 pH 为 8.7 ± 0.2 ,待硝酸银体系溶液完全滴加完之后,继续反应 40 min,反应结束后,取出反应产物,分别用去离子水和无水乙醇清洗 3 次,放入恒温鼓风干

收稿日期:2013-03-28,修回日期:2013-04-25。

基金项目:广东省科技计划项目,编号:2006B14701003。

第一作者简介:邓南林(1988—),女,硕士研究生,研究方向为超细粉体的制备。E-mail:dengnanlin@163.com。

通信作者简介:袁鸽成(1963—),男,教授,研究方向为先进轻金属及微粉材料。E-mail:gchyan@gdut.edu.cn。

燥箱中,60℃干燥1h,即得到粉末状银粉。利用X射线衍射分析(XRD)和能谱分析(EDS)表征粉末的物相,扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析粉末的形貌、尺寸及分散性。

2 结果与分析

2.1 粉体物相及化学组成

图1、2为液相还原法制备银粉的X射线衍射谱图和能谱图。由图1可知,3条衍射谱线可以完全重合,且图中各衍射峰与标准晶态银卡片上的保持一致,在衍射角 2θ 为38.177、44.383、64.554、77.463、81.683°处有明显的衍射峰,与JCPDS卡04-0783上的数据(2θ 为38.116、44.277、64.426、77.472、81.536°)吻合,分别对应面心立方晶系银的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面,没有发现任何其他物相的衍射峰,表明产品是纯净的银粉,加入明胶对产品的纯度及物相没有影响。图2中显示的结果进一步验证了图1中的结果,从图2可以看出,产品几乎为纯净的银粉,其中含有少量的碳、氮、氧元素,可能是残留的一些还原剂和分散剂,碳、氧元素也可能是仪器自身所带的元素;因此,明胶的加入与否以及明胶用量对粉体的化学组成及物相没有明显影响。根据XRD谱峰的半高宽,以(111)晶面衍射峰为基准,根据Scherrer公式 $d=0.89\lambda/\beta\cos\theta$ 可以计算出样品的晶粒径为14.4 nm,其中: d 为沿垂直于 $\{hkl\}$ 晶面方向的晶粒径,nm; λ 为X射线的波长,nm; β 为衍射峰的半高宽,rad; θ 为 $\{hkl\}$ 晶面的衍射角,(°)。

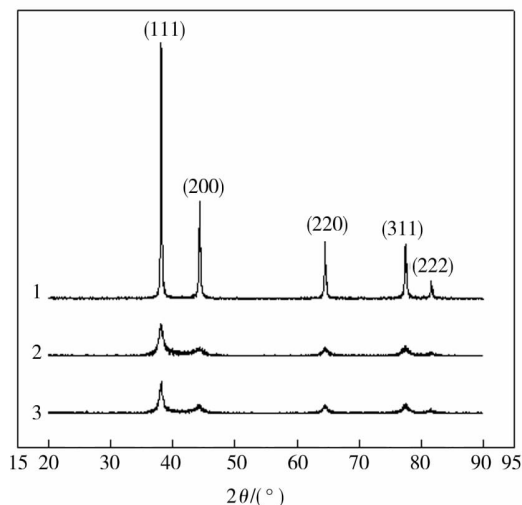
2.2 粉体形貌及颗粒粒径

2.2.1 明胶对粉体分散效果的影响

不同用量的明胶对银粉分散性的影响如图3所

示。由图可知,在反应过程中,当溶液中逐渐被还原出来的银原子达到一定的过饱和度时便开始形核,后面被还原出来的银原子在银晶核上长大成一次银颗粒,而溶液中银原子的浓度再次超过成核的临界值时,就会形成新的银晶核^[6]。由于一次银颗粒粒径很小而具有很大的比表面积,表面效应强烈。晶粒越小,裸露在表面的原子比例越高,表面原子处于高度活化状态,极度不稳定而极易与其他原子相结合而稳定下来,所以一次银颗粒之间易相互结合而产生团聚,形成二次颗粒。悬浮在溶液中的银颗粒普遍受到范德华力的作用,且范德华力与颗粒直径成反比,因此,粒径较小的银颗粒具有较强的范德华力作用,彼此之间易发生团聚。由于存在布朗运动,因此银颗粒在溶液中也会彼此之间碰撞而聚集在一起。

明胶是一种蛋白质,它是由各种氨基酸通过羧基与氨基相互联接而形成的一种多肽链。明胶多肽链分子结构可描述为 $[-NH-CR(H)-CO-]$,其中R基代表明胶肽链的侧链基团,如烷基、氨基、羧基、胍基、咪唑基、巯基、硫醚基、羟基及吡啶基等,明胶中较长链的烷基具有憎水性,而羟基、羧基和氨基等都属于亲水基团。明胶溶在抗坏血酸溶液中时,将硝酸银溶液逐滴滴入,当溶液中的银原子达到一定的过饱和度时,就会形核生长成银颗粒。银颗粒属于疏水体系,故易与明胶中憎水基发生物理吸附,降低了其表面能,而明胶中带有亲水基团的链段在水介质中充分伸展。银颗粒在长大的过程中逐渐被明胶包覆,在银颗粒上形成几纳米到几十纳米的吸附层,使每个颗粒处于一个相对隔绝的状态,减少了周围相邻银颗粒之间的静电吸引力,从而形成了一个空间壁垒,产生空间位阻效应,有效地阻止了银颗粒之间的团聚,改善了银粉



1—无明胶; 2—明胶与硝酸银的质量比为 0.02;
3—明胶与硝酸银的质量比为 0.03。

图 1 银粉的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of silver powders

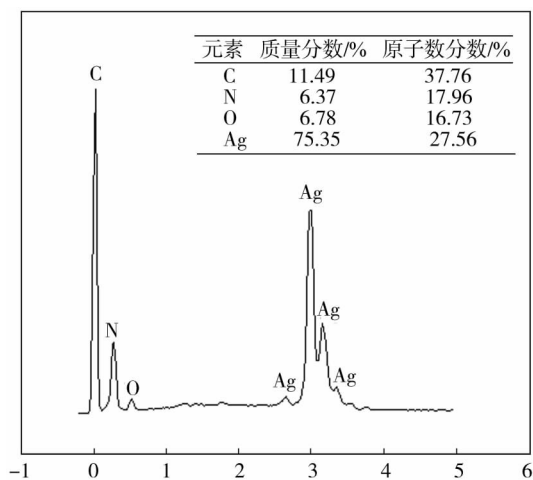


图 2 银粉的能谱图

Fig. 2 EDS patterns of silver powders

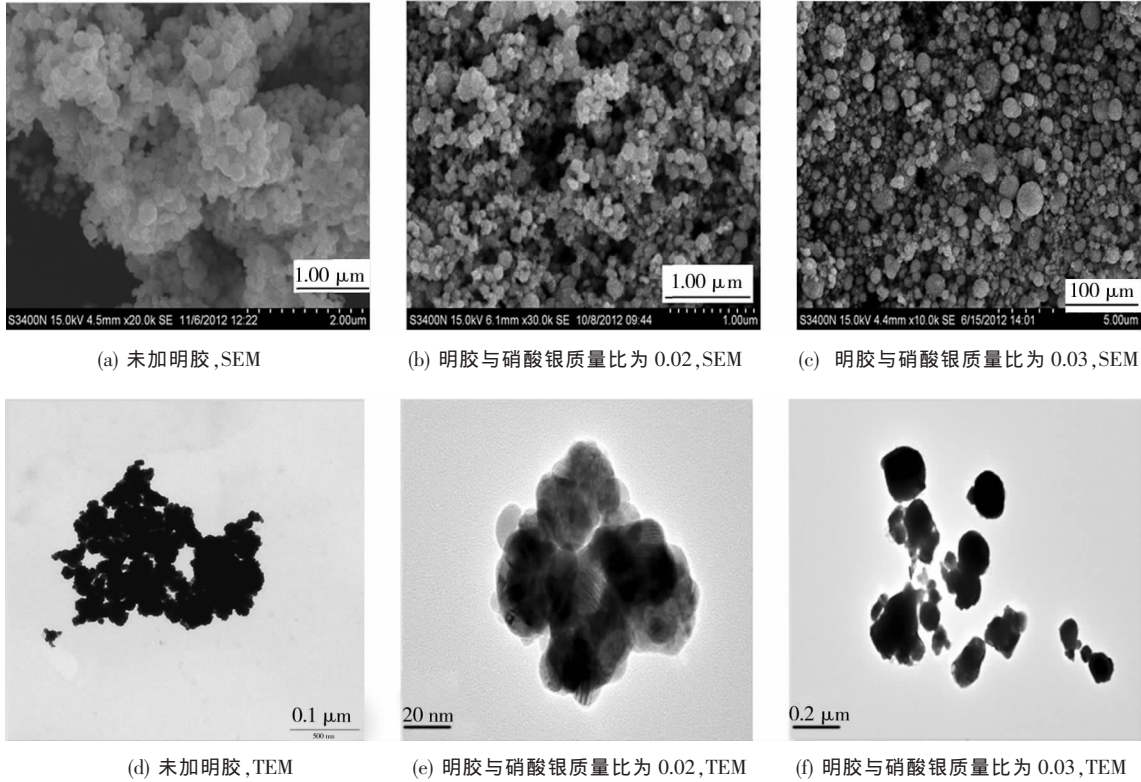


图 3 不同明胶用量下银粉的扫描电镜和透射电镜图像

Fig. 3 SEM and TEM images of silver powders with different dosage of gelatin

的分散性能。即明胶的分散机理主要表现为空间位阻机制,如图 4 所示,这与 Ao Yiwei 等^[7]的研究结果一致。

图 3(a)、(d)中是没有加入明胶时制备的银粉,颗粒在溶液中由于表面效应、范德华力和布朗运动的作用而发生了严重的团聚。图 3(b)、(e)和图 3(c)、(f)中的粉体在制备过程中加入了明胶,银粉的分散性明显得到了改善,而且随着明胶的加入量增加,银粉的分散性变得更好。由此可知,反应过程中加入明胶可以控制银粉的分散性,且其用量是一个很重要的因素。

2.2.2 明胶对颗粒形貌与粒径的影响

从图 3 可以看出,银粒子呈类球形,图 3(a)、(d)中银粒子的粒径约为 0.1~0.5 μm,图 3(b)、(e)中银粒子的粒径约为 0.38~0.6 μm,图 3(c)、(f)中银粒子的粒径约为 0.1~1.2 μm。由此可知,明胶对银粒子的形状无明显影响,但是对银粉的粒径和分散性有一定的

影响,随着明胶用量的增大,银粒子的粒径逐渐增大,分散性逐渐变好。

2.2.3 明胶加入方式对粉体的影响

明胶的不同加入方式对银粉特征的影响如图 5 所示。由图可知,图 5(a)、(b)中银粉的分散性较好,图 5(c)中的银粉有黏糊现象。明胶是一种大分子蛋白质,当其溶于硝酸银溶液时,明胶中的咪唑基、氨基及酰胺基中的 N 或来自蛋氨酸亚砷的 S 与 Ag⁺共用 sp 轨道,发生化学键合,形成明胶和 Ag⁺的络合物^[7-8]。由此可知,当明胶先与硝酸银溶液混合,大量的 Ag⁺会与明胶发生化学键合而降低了 Ag⁺的还原速度和明胶的分散作用,导致银颗粒团聚。当明胶分别加在抗坏血酸和硝酸银溶液中时,混在硝酸银溶液中的明胶因与 Ag⁺键合而降低其分散效果,但当硝酸银与明胶的混合液逐滴加入抗坏血酸和明胶的混合液时,与明胶键合的 Ag⁺被抗坏血酸还原成银原子,继而形核长大成

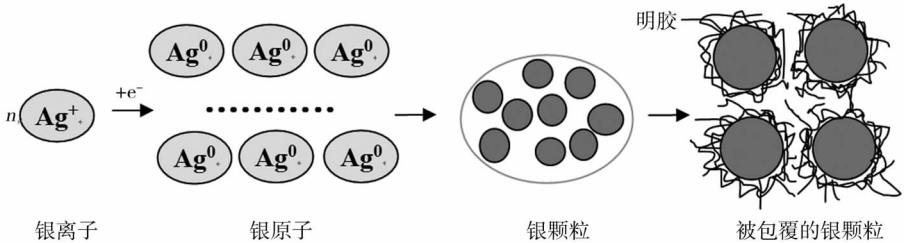
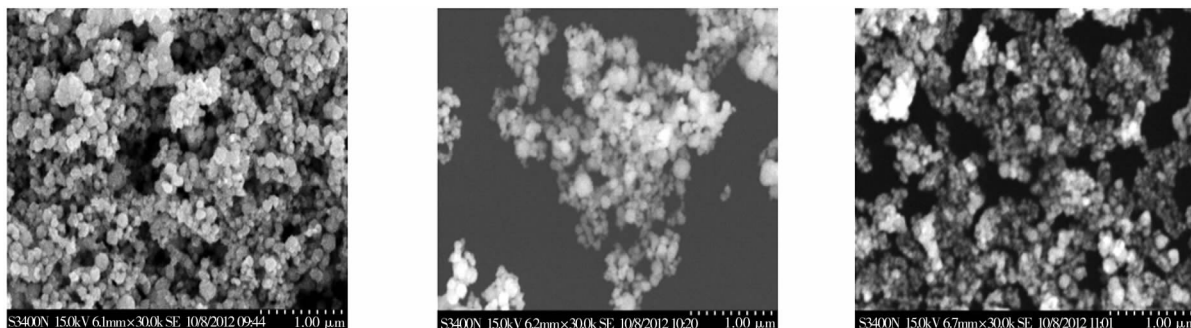


图 4 明胶空间位阻机制的几何模型

Fig. 4 Geometrical model of stereo-hindrance effect on gelatin

银颗粒,并与周围的明胶发生吸附,在银颗粒之间产生空间位垒,从而阻止颗粒之间的团聚。当明胶完全

加在抗坏血酸溶液中时,明胶能立即吸附在形成的银颗粒上,因而分散作用显著。



(a) 明胶分别对半加入硝酸银和抗坏血酸溶液

(b) 明胶全部加入抗坏血酸溶液

(c) 明胶全部加入硝酸银溶液

图 5 不同明胶加入方式制得银粉的扫描电镜图像

Fig. 5 SEM images of silver powders prepared with different adding ways of gelatin

3 结论

1)以抗坏血酸为还原剂,硝酸银为反应前驱体,采用液相还原法可制备出面心立方晶体结构的银粉,颗粒粒径为 0.1~1.2 μm ,呈类球形。

2)明胶对银粉的形状无明显影响,但是可以改变银粉的分散性和粒径,明胶与硝酸银的质量比为 0.03 时,银粒子的粒径最大,约为 1.2 μm ;制备时采用明胶全部加入抗坏血酸溶液中的方式时,所得银粉的分散性最好;其分散机理主要表现为空间位阻机制。

参考文献(References):

- [1] 董维国,陈岁元,张继良,等.微细银粉的制备与应用[J].材料与冶金学报,2002,1(3):171-175.
- [2] SHUKLA M K, SINGH R P, REDDY C R K, et al. Synthesis and characterization of agar-based silver nanoparticles and nanocomposite

film with antibacterial applications[J]. Bioresource Technology, 2012, 107: 295-300.

- [3] ZAHEER Z, RAFIUDIN. Silver nanoparticles formation using tyrosine in presence cetyltrimethylammonium bromide[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 89: 211-215.
- [4] 秦智,张为军,匡加才,等.丁二酸作分散剂制备球形银粉的研究[J].电子元件与材料,2010,29(12):11-13.
- [5] 敖毅伟,杨云霞,袁双龙,等.化学还原法中制备条件对超细银粉形貌的影响[J].粉末冶金技术,2007,25(5):355-359.
- [6] AL-THABAITI S A, AL-NOWAISER F M, OBAID A Y, et al. Formation and characterization of surfactant stabilized silver nanoparticles: a kinetic study[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 67(2):230-237.
- [7] AO Yiwei, YANG Yunxia, YUAN Shuanglong, et al. Preparation of spherical silver particles for solar cell electronic paste with gelatin protection[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 104(1): 158-161.
- [8] 陈忠文,甘国友,严继康,等.明胶作分散剂制备球形超细银粉[J].稀有金属材料与工程,2011,40(4):741-744.

2014 年《中国粉体技术》(双月刊)征订启事

《中国粉体技术》是经国家科技部、新闻出版署批准出版,由中国建筑材料联合会主管,由中国颗粒学会、济南大学等主办的粉体工程领域的专业技术期刊,国内统一刊号:CN37-1316/TU,国际连续出版物号:ISSN1008-5548。创刊多年来,以理论水平高、技术性强、信息量大,集学术、应用、信息和服务于一体的特点引起国内外粉体技术界的广泛关注,成为海内外人士了解中国粉体技术的窗口和中国粉体技术走向世界的桥梁和纽带。本刊为中国科技核心期刊,2008、2011 版全国中文核心期刊,为中国高校优秀科技期刊。目前已被国内外多家检索机构和数据库收录。

《中国粉体技术》立足国内粉体工程的研究、开发和生产,内容覆盖整个粉体领域的各个操作单元,包括粉碎、分级、混合、改性、造粒、干燥、烧结、流态化、雾化、气溶胶、输运、贮存、粉尘爆炸以及粉体特性的研究和测试,涉及冶金、化工、建材、石油、煤炭、地质、机电、医药、食品、轻纺、农业、气象、环保、国防等众多行业。

《中国粉体技术》为双月刊,逢双月底出版,大 16 开本,80 页。每期定价 10.00 元,全年定价 60.00 元。全国各地邮局均可订阅,邮发代号:24-155,编辑部亦可办理订阅。本刊现存有 1995—2013 年的过刊及多个学术会议论文集,欢迎选择订购。

热忱欢迎国内外企业以《中国粉体技术》为媒介宣传企业产品 树立企业形象!

地址:山东省济南市南辛庄西路 336 号济南大学内《中国粉体技术》编辑部 邮政编码:250022

电话:0531-82765659 电话/传真:0531-87154935 E-mail: zgft@ujn.edu.cn 网址: http://www.zgftjs.com

开户银行:中国工商银行股份有限公司济南青龙山支行 户名:中国粉体技术杂志社 账号:1602026309026401652