

银粉的辐射清洁制备

梁蒙蒙 梁莹 方斌

(华东理工大学核技术应用研究所 上海 200237)

摘要 采用辐射还原法制备纯净的银粉, 期待通过改变反应条件制备出不同形貌的银粉, 以满足实际应用中的各种要求。在常温常压氮气环境下, 以草酸银为银源, 水为介质, 利用电子加速器辐照的方法制备银粉。通过扫描电镜和 X 射线衍射仪对银粉进行表征。结果表明, 改变反应体系的 pH 值、吸收剂量和结构诱导剂的种类, 可以制备出颗粒状、棒状、片状等不同形貌的银粉。在吸收剂量 4 MGy、pH=6 时, 以 CS005 或 CSH100 为诱导剂, 能得到长 5~10 μm , 直径约 2 μm 的棒状纯净银粉; 以 CS005 和 BTA 为诱导剂, 得到四边形的片状银粉; 以 CSH100 和 PEO200 为诱导剂, 得到三角形和多边形混杂的片状银粉。在总剂量 4 MGy、pH=9 时, 以 CS005 为诱导剂, 得到粒径约 20 nm 的类球形纳米银粉; 以 CSH100 为诱导剂, 得到粒径约 100 nm 的片状混杂银粉。在总剂量 8 MGy、pH=9 时, 以 CS005 或 CSH100 为诱导剂, 得到粒径约 100 nm 的片状混杂银粉。

关键词 辐射, 银粉, 形貌

中图分类号 TL69

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2017.rj.35.030301

Environmentally friendly preparation of silver powder via irradiation

LIANG Mengmeng LIANG Ying FANG Bin

(Institute of Nuclear Technology and Application, East China University of Science and Technology,
Shanghai 200237, China)

ABSTRACT Silver particles were successfully synthesized by irradiating silver oxalate in deionized water under a nitrogen atmosphere by using the electron accelerator and by changing the pH value, absorbed dose, and structure inducer. Further, the silver powders with different particle morphologies (e.g., granular, rod-like, and lamellar-shaped particles) were investigated by field-emission scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. Under the condition of an absorbed dose of 4 MGy and pH = 6, silver powder composed of rod-like particles with diameters of about 2 μm and lengths of 5~10 μm were obtained with the organic amine compound induction of CS005 or CSH100. Further, silver powder composed of quadrilateral flaky particles was obtained with the coexisted of CS005 and BTA, and silver powder composed of a mixture of triangular and polygonal lamellar particles was obtained with the synergistic induction of CSH100 and PEO200. Under the condition of an absorbed dose of 4 MGy and pH = 9,

基金资助: 上海市教育委员会科研创新项目(14ZZ057)

第一作者: 梁蒙蒙, 女, 1990 年 8 月出生, 2014 年 7 月毕业于泰山医学院, 现为华东理工大学核技术应用研究所硕士研究生, 材料科学与工程专业, E-mail: 925872363@qq.com

通讯作者: 方斌, 博士, 教授, E-mail: binfang@ecust.edu.cn

收稿日期: 初稿 2016-12-16; 修回 2017-1-6

Supported by Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission(14ZZ057)

First author: LIANG Mengmeng (female) was born in August 1990, and graduated from Taishan Medical University in July 2014. Now she is a master candidate in the Institute of Nuclear Technology and Application, East China University of Science and Technology, majoring in Materials Science and Engineering, E-mail: 925872363@qq.com

Corresponding author: Ph.D. FANG Bin, Professor, E-mail: binfang@ecust.edu.cn

Received 16 December 2016; accepted 6 January 2017

spherical silver nanoparticles with diameters of about 20 nm could be obtained with the CS005 and lamellar mixed silver particles with diameters of about 100 nm were synthesized with the CSH100. Under the condition of an absorbed dose of 8 MGy and pH = 9, lamellar mixed silver particles with diameters of about 100 nm were obtained with the CS005 or CSH100.

KEYWORDS Radiation, Silver powders, Morphology

CLC TL69

银粉作为银电子浆料的重要部分,在电子行业具有广泛的用途。不同的浆料对银粉形貌的要求不同,为满足各类银电子浆料对银粉形貌的多样化要求,如何控制制备不同形貌的银粉具有重要的工业意义^[1-10]。目前,银粉的制备方法主要有气体冷凝法、溅射法、激光高温燃烧法、机械研磨法、热分解法、化学还原法、生物化学法等^[11-18]。其中,液相化学还原法设备要求简单,过程易控制,工业上制备银粉主要采用此方法。但此法要大量使用还原剂、保护剂等化学物质,存在大量有毒有害的副产物,给银粉的分离提纯带来巨大困难。尤其是纳米级银粉,经分离提纯后往往团聚严重,性能上不能满足使用的要求,随着银粉向纳米化方向发展,分离提纯难度直线上升。此外,分离提纯过程需要使用大量去离子水,不仅成本高且污染问题严重。因此,探索开发新的绿色清洁的银粉制备方法是未来重要研究方向之一。周瑞敏等^[19]报道了一种利用高能电子束辐射还原硝酸银制备银粉的方法,该法不需要使用化学还原剂,减少了大量化学物质的使用,但仍含有硝酸根等副产物杂质,银粉分离提纯困难的问题依然存在。方斌等^[20]研究了用⁶⁰Co或电子加速器辐照制备银粉的方法,该法采用不含硝酸根的银源,不仅避免使用化学还原剂,而且反应产物中不含无机副产物杂质,产物纯净可以不经分离直接应用,为银粉的制备提供了一种清洁环保的方法,但对于银粉形貌控制制备的研究却没有报道。

本研究采用电子加速器辐射还原的方法,以草酸银为银源,水为反应介质,草酸根离子为自由基清除剂,通过加入不同的结构诱导剂,成功制备出了不同形貌的银粉。

1 材料与方法

1.1 试剂与药品

硝酸银:分析纯,上海化学试剂有限公司;碳

酸钠:分析纯,永华化学科技有限公司;草酸钠、聚乙二醇(PEO200):分析纯,永华精细化学品有限公司;苯丙三氮唑(BTA):分析纯,上海多佳水处理科技有限公司;乙醇:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;有机胺化合物 CSH100、有机胺化合物 CS005、去离子水:上海理凯材料科技有限公司。

1.2 仪器

电子加速器:上海先锋电机厂 GJ-Z, 2 MV;电子分析天平:日本岛津公司 AUW220 型;离心机:上海卢湘仪离心机仪器有限公司 TGL-20M;超声波清洗器:上海科导超声仪器有限公司 SK3300H;电热鼓风干燥箱:上海一恒科学仪器有限公司;真空干燥箱:上海博迅实业有限公司 DZF-6050 型;场发射扫描电镜(SEM):美国 FEI 公司 Nova NanoSEM450 型;X 射线衍射仪(XRD):日本理学有限公司 D/max2550V 型。

1.3 银盐的制备

取适量的草酸钠溶于去离子水中,与一定量的硝酸银溶液反应,所得产物分别用去离子水和无水乙醇清洗、抽滤,得到白色草酸银固体,在真空干燥箱内烘干备用。

1.4 银粉的辐射制备

取自制的草酸银 0.06 g,加入 50 mL 去离子水分散均匀,滴加氨水调节溶液 pH 值,分别加入不同结构诱导剂,然后将配制好的溶液转移至聚乙烯塑料袋中,通氮气 2 min 排除氧气后密封。将塑料袋放置在自制的具有搅拌功能的反应平台上,电子束总电流设置为 8 mA,在剂量率为 2 MGy/min 下,辐照不同的时间。辐照后的产物离心沉降,将获得的样品烘干待测试。制备各样品的反应体系的组成和辐照时间见表 1。

表 1 反应体系的组成
Table 1 Composition of reaction systems

样品 Sample	草酸银 /g Silver oxalate	pH 值 pH value	结构诱导剂 /g Structure inducer	时间 /min Time	SEM 表征 SEM figure
a	0.06	6	CS005(0.2)	2	2a
b	0.06	9	CS005(0.2)	2	2b
c	0.06	6	CSH100(0.2)	2	2c
d	0.06	9	CSH100(0.2)	2	2d
e	0.06	9	CS005(0.2)	4	2e
f	0.06	9	CSH100(0.2)	4	2f
g	0.06	6	CSH100(0.2)+BTA(0.026)	2	2g
h	0.06	6	CSH100(0.2)+PEO200(0.026)	2	2h

2 结果与讨论

2.1 反应终点检验

辐照后的产物离心沉降，取上层清液滴加稀盐酸，若溶液仍澄清透明，说明反应后的溶液中无 Ag^+ ，证明草酸银反应完全；若溶液中出现白色沉淀，说明反应后的溶液中有 Ag^+ 残留，草酸银未反应完。本实验辐照产物离心沉降后所得上层清液滴加稀盐酸后，溶液澄清透明，判断无 Ag^+ 残留，草酸银反应完全。

2.2 XRD 表征

采用 D/max2550V 型 X 射线衍射仪对辐照后样品进行测试，所得谱图见图 1。从图 1 中可以看到 4 个明显的衍射峰，分别出现在 2θ 为 38.11° 、 44.30° 、 64.44° 、 77.40° ，与银的标准谱 JCPDS 卡一致，说明辐照后的产物为银，4 个衍射峰分别对应银面心立方结构的(111)、(200)、(220)、(311)晶面。谱图中没有出现草酸银及其它物质的衍射峰，说明草酸银已完全反应，与反应终点的检验结果一致，且产物纯净不含有杂质。

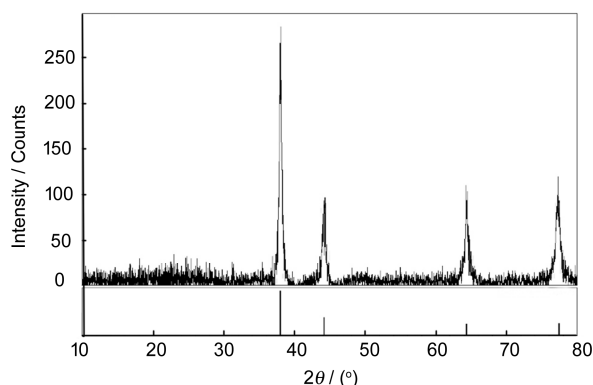
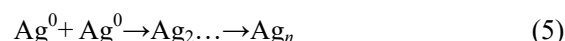
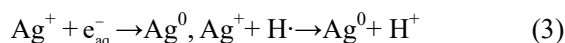
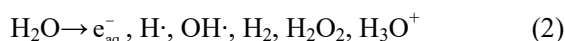
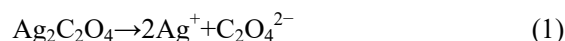


图 1 银粉的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of Ag powders

2.3 反应机理讨论

在电子束辐照下，水分解产生水合电子(e_{aq}^-)、氢自由基($\text{H}\cdot$)、羟基自由基($\text{OH}\cdot$)、 H_2O_2 、 H_2 、 H_3O^+ ， e_{aq}^- (还原电位 -2.77 V) 和 $\text{H}\cdot$ (还原电位 -2.31 V) 具有强还原性，可以将 Ag^+ 还原为 Ag^0 ， $\text{OH}\cdot$ 具有强氧化性，反应过程中，草酸银不断释放出 Ag^+ ， Ag^+ 被 e_{aq}^- 和 $\text{H}\cdot$ 还原为 Ag^0 ，成核生长。反应机理可以用方程(1)~(5)表示。



反应过程中，体系中的草酸根离子与 $\text{OH}\cdot$ 结合释放出二氧化碳，不仅清除了 $\text{OH}\cdot$ 等氧化性物质，而且避免了反应后体系中草酸根离子的存在，得到的银粉纯净可不经分离直接应用，是一种完全绿色环保的制备银粉的方法。

2.4 辐射反应条件对银粉形貌的影响

2.4.1 溶液 pH 值对银粉形貌的影响

图 2 给出了各反应体系辐照后得到的银粉的 SEM 照片。从图 2(a)可以看出， $\text{pH}=6$ 时，得到的银粉为长约 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ，粒径约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右的长方体棒状；当 $\text{pH}=9$ 时，得到粒径约 20 nm 左右的类球形纳米银粉（见图 2(b)）。这两个反应体系除 pH 值不同外其他条件完全相同， pH 值为什么会对产物形貌产生如此大的影响？在反应体系中， e_{aq}^- 会同时与 H^+ 和 Ag^+ 发生反应，由于在碱性条件下， H^+ 离子浓

度相对较低,因此, e_{aq}^- 与 Ag^+ 反应的几率增大,形成的晶核浓度高,得到粒径小的纳米颗粒。

同理,在样品 c 和 d 两个反应体系中除 pH 值不同外其他条件完全相同, c 反应体系中 pH=6,得到长约 5~10 μm ,粒径约 2 μm 左右的长方体棒状银粉(见图 2(c)); d 反应体系中 pH=9,得到长约 500 nm 左右的线状、粒径约为 100 nm 左右的片状混杂银粉(见图 2(d))。

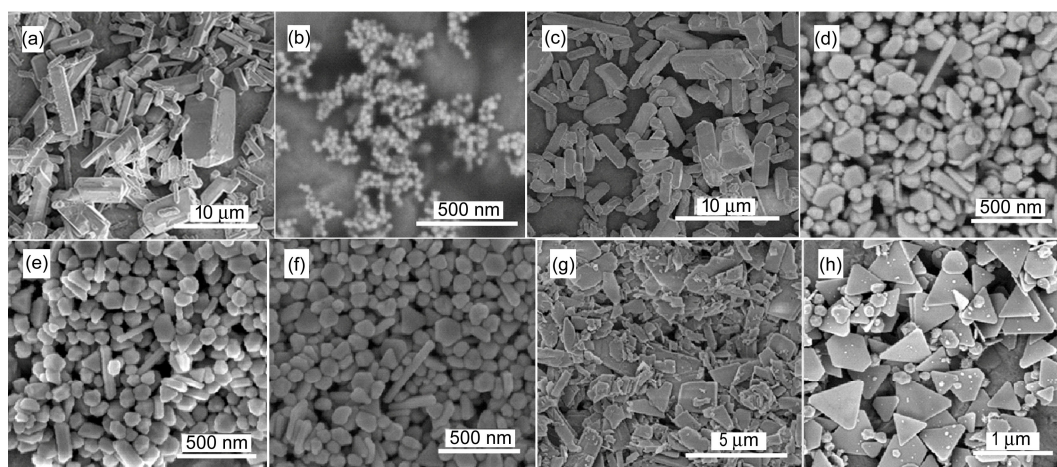
2.4.2 吸收剂量对银粉形貌的影响

由表 1 知,样品辐照 2 min,且取反应后的溶液离心沉降,上层清液滴加稀盐酸,未出现 AgCl 白色沉淀,表明草酸银反应完全。与样品 b 相比,在其他条件相同的情况下,将样品 e 辐照时间延长至 4 min,即吸收剂量增大一倍,辐照后得到长度最长约 500 nm 的线状、粒径约 100 nm 左右的片状银粉(见图 2(e))。样品 e 与 b 相比,辐照时间延长即增大吸收剂量,产物由类球形颗粒状纳米银粉转变成线状、片状混杂的银粉,由于类球形的纳米银颗粒粒径小,比表面积大,活性高,延长辐照时间,水继续电离产生的氧化性物质会将银原子氧化成 Ag^+ , Ag^+ 同时被水电离出的还原性物质还原,反应过程中,发生生长重排,从而得到线状、片状银粉。

样品 f 与 d 相比,在其他条件完全相同的情况下,样品 d 辐照 2 min, f 辐照 4 min,即增大吸收剂量,产物形貌没有明显变化,得到少量长约 500 nm 左右的线状、大量粒径约为 100 nm 左右的片状混杂银粉(见图 2(f))。这是因为与粒径为 20 nm 左右的类球形纳米银颗粒相比,片状银粉的粒径大,比表面积小,活性低,增大吸收剂量,水继续电离产生的氧化性物质难以将银原子氧化,体系中没有发生明显的生长重排,银粉形貌未发生显著改变。

2.4.3 结构诱导剂对银粉形貌的影响

在反应体系中其它组成相同的条件下, a 与 c 相比,体系 a 中加入 CS005, c 中加入 CSH100,都得到长方体的棒状产物; b 与 d 相比, b 中加入 CS005, d 中加入 CSH100,都得到类球形的纳米银颗粒; e 与 f 相比, e 中加入 CS005, f 中加入 CSH100,都得到线状、片状混杂的银粉。据此推断, CS005 和 CSH100 对产物的形貌无明显影响。同与 c 相比, g 中加入 BTA,在 BTA 诱导作用下得到四边形的片状银粉(见图 2(g)); h 中加入 PEO200,在 PEO200 诱导作用下得到三角形和多边形混杂的片状银粉(见图 2(h)),但对于 BTA 和 PEO200 在反应过程中的诱导机理,尚需进一步研究。



(a) pH=6, CS005, $t=2$ min; (b) pH=9, CS005, $t=2$ min; (c) pH=6, CSH100, $t=2$ min; (d) pH=9, CSH100, $t=2$ min; (e) pH=9, CS005, $t=4$ min; (f) pH=9, CSH100, $t=4$ min; (g) pH=6, CSH100, $t=2$ min, BTA; (h) pH=6, CSH100, $t=2$ min, PEO200

图 2 辐照后银粉的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Ag particles via irradiation

3 结论

常温常压氮气环境下,以草酸银为银源,水为

介质,通过改变体系的 pH 值、吸收剂量、结构诱导剂的种类等,采用电子加速器辐射的方法制备出了不同形貌的银粉。获得的银粉纯净可以不经分离

直接应用，省去了后处理过程，减少了对环境的污染，为银粉的制备提供了一种清洁环保的方法。

参考文献

- 1 李鑫, 顾灵雅, 郭长龙. 可控粒径纳米银的制备与研究[J]. 北京印刷学院学报, 2014, **22**(6): 71-74. DOI: 10.3969/j.issn.1004-8626.2014.06.029.
LI Xin, GU Lingya, GUO Changlong. The preparation and research of controllable silver nanoparticle hydrocolloid[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2014, **22**(6): 71-74. DOI: 10.3969/j.issn.1004-8626.2014.06.029.
- 2 邹翠, 周剑飞, 曾冬铭, 等. 高长径比纳米银线的制备[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2014, **29**(1): 72-76. DOI: 10.3969/j.issn.1674-358X.2014.01.013.
ZOU Cui, ZHOU Jianfei, ZENG Dongming, *et al.* The preparation of high aspect ratio silver nanowires[J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Sciences Edition), 2014, **29**(1): 72-76. DOI: 10.3969/j.issn.1674-358X.2014.01.013.
- 3 孙彩华, 何佳奇, 余朝辉. 不同形态纳米银的制备及其杀菌性能的研究[J]. 中国医药导报, 2015, **12**(34): 15-19.
SUN Caihua, HE Jiaqi, YU Chaohui. Study of different forms of nanometer silver preparation and bactericidal performance[J]. Journal of China Materia Herald, 2015, **12**(34): 15-19.
- 4 范海陆, 刘艳娥, 尹荔松. 片状纳米银的制备及表征[J]. 五邑大学学报(自然科学版), 2010, **24**(3): 61-66. DOI: 10.3969/j.issn.1006-7302.2010.03.014.
FAN Hailu, LIU Yane, YIN Lisong. Preparation and characterization of nano-silver lamellas[J]. Journal of Wuyi University (Natural Science Edition), 2010, **24**(3): 61-66. DOI: 10.3969/j.issn.1006-7302.2010.03.014.
- 5 据伟, 马望京, 彭丹, 等. 导电银胶用片状银粉的制备[J]. 贵金属, 2015, **36**(2): 29-32. DOI: 10.3969/j.issn.1004-0676.2015.02.006.
JU Wei, MA Wangjing, PENG Dan. Preparation of flake silver powders used for conductive adhesive[J]. Precious Metals, 2015, **36**(2): 29-32. DOI: 10.3969/j.issn.1004-0676.2015.02.006.
- 6 徐磊, 刘显杰, 程耿. 电子浆料用超细银粉的制备[J]. 船电技术, 2013, **33**(5): 61-64. DOI: 10.3969/j.issn.1003-4862.2013.05.017.
XU Lei, LIU Xianjie, CHENG Geng. Preparation of silver powder used in electronic paste[J]. Marine Electric and Electronic Engineering, 2013, **33**(5): 61-64. DOI: 10.3969/j.issn.1003-4862.2013.05.017.
- 7 黄富春, 李文琳, 熊庆丰. 高径厚比片状银粉的制备[J]. 贵金属, 2012, **33**(2): 30-35. DOI: 10.3969/j.issn.1004-0676.2012.02.006.
HUANG Fuchun, LI Wenlin, XIONG Qingfeng. Preparation of flake silver powders with high diameter-to-thickness ratio[J]. Precious Metals, 2012, **33**(2): 30-35. DOI: 10.3969/j.issn.1004-0676.2012.02.006.
- 8 XI Chunxiao, SONG Yahui, ZHANG Jihui, *et al.* High yield seedless synthesis of uniform silver nanoparticles with different sizes[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, **16**(6): 5824-5828. DOI: 10.1166/jnn.2016.11657.
- 9 熊庆丰, 张牧, 高宇. 高振实密度微米级球形银粉的制备[J]. 材料与冶金学报, 2013, **12**(1): 54-57. DOI: 10.14186/j.cnki.1671-6620.2013.01.002.
XIONG Qingfeng, ZHANG Mu, GAO Yu. Synthesis of micrometer sized silver spheres with high tap density[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2013, **12**(1): 54-57. DOI: 10.14186/j.cnki.1671-6620.2013.01.002.
- 10 Park M, Sohn Y, Shin W G, *et al.* Ultrasonication assisted production of silver nanowires with low aspect ratio and their optical properties[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, **22**(11): 35-40. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.05.007.
- 11 MAO Yongyun, WANG Chuan, YANG Hongwei. Rapid and uniform synthesis of silver nanowires via rice-shaped silver nucleant[J]. Materials Letters, 2015, **142**: 102-105. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.11.101.
- 12 YANG Cheng, TANG Youhong, SU Zijin, *et al.* Preparation of silver nanowires via a rapid, scalable and green pathway[J]. Journal of Materials Science Technology, 2015, **31**(1): 16-22.
- 13 Kundu S, Huitink D, Wang K, *et al.* Photochemical formation of electrically conductive silver nanowires on polymer scaffolds[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **344**(2): 334-342. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.01.004.
- 14 Chen Y, Guan J G, Xie H G. An efficient way to prepare silver nanorods in high concentration by polyol method without adding other metal or salt[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, **134**: 686-694.
- 15 曾琦斐, 李绍国, 陈科. 纳米银的制备及其应用研究进展[J]. 应用化工, 2014, **43**(5): 919-922. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2014.05.050.
ZENG Qifei, LI Shaoguo, CHEN Ke, *et al.* Research

- progress on the synthesis and application of silver nanoparticles[J]. Applied Chemical Industry, 2014, **43**(5): 919-922. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2014.05.050.
- 16 唐学红, 肖先举. 纳米银的制备研究进展[J]. 贵州化工, 2009, **34**(6): 21-23. DOI: 10.3969/j.issn.1008-9411.2009.06.007.
TANG Xuehong, XIAO Xianju. The progress on preparation of nanoscale silver[J]. Guizhou Chemical Industry, 2009, **34**(6): 21-23. DOI: 10.3969/j.issn.1008-9411.2009.06.007.
- 17 Lin J Y, Hsueh Y L, Huang J J. The concentration effect of capping agent for synthesis of silver nanowire by using the polyol method[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2014, **214**: 2-6. DOI: 10.1016/j.jssc.2013.12.017.
- 18 Park M, Sohn Y, Shin W G, *et al.* Ultrasonication assisted production of silver nanowires with low aspect ratio and their optical properties[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, **22**: 35-40. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.05.007.
- 19 周瑞敏, 辛立辉. 上海大学. 纳米银的制造方法: 中国, CN200410015789.4[P]. 2004-12-29.
ZHOU Ruimin, Xin Lihui. Shanghai University. A Method for Producing Nano-silver: CHINA, CN200410015789.4 [P]. 2004-12-29.
- 20 方斌, 林芳芳. 上海理凯材料科技有限公司, 华东理工大学. 辐射还原制备银粉的方法: 中国, CN201410406488.8[P]. 2016-3-2.
FANG Bin, LIN Fangfang. Shanghai Kay Materials Technology Co. Ltd., East China University of Science and Technology. Preparation of Silver Powders by Radiation Reduction Reaction: CHINA, CN201410406488.8[P]. 2016-3-2.