

基于不同还原剂体系银粉的可控制备

蔡奕康¹ 陈 才¹ 庞峰飞¹ 耿 欣¹ 韩国志^{*,1,2}

(¹ 南京工业大学理学院, 南京 210009)

(² 东南大学分子电子学国家重点实验室, 南京 210096)

摘要: 以硝酸银为原料, 在不同温度条件下, 分别以无机和有机还原剂, 制备了不同形貌的银粉颗粒, 采用扫描电子显微镜以及 X 射线衍射对其形貌与结构进行了表征。在此基础上, 重点研究了不同还原体系对银粉颗粒形貌的影响, 并提出了相应的机理。研究表明, 以七水合硫酸亚铁作为还原剂时, 银颗粒形貌由铁离子浓度控制, 在高浓度, 低反应速度条件下可得到花状银颗粒。随着体系浓度的下降, 表面由粗糙花状变为光滑球状, 导电性能并随之升高。以抗坏血酸作为还原剂, 硫酸根为保护剂时, 硫酸根浓度对银粉形貌有着很大的影响, 随着硫酸根浓度的增加, 银颗粒由球形变为枝片状。导电性能有所升高。

关键词: 银粉; 七水合硫酸亚铁; 抗坏血酸; 可控制备

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)06-1339-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.194

Controlled Synthesis of Silver Particles with Different Reaction System

CAI Yi-Kang¹ CHEN Cai¹ PANG Feng-Fei¹ GENG Xin¹ HAN Guo-Zhi^{*,1,2}

(¹ Department of Applied Chemistry, College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

(² Southeast University State Key Laboratory of Molecular Electronics, Nanjing 210096, China)

Abstract: Controlled synthesis of micron-sized silver particles with different morphology was realized by reducing silver nitrate with organic and inorganic reducing agents respectively, namely iron(II) sulfate heptahydrate and ascorbic acid with sodium sulfate. By varying concentration and temperature of the reaction system, round, flower-like and dendritic silver particles with different size could be obtained. Structure and morphology of the silver particles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). In the basis, impacts of different reduction system on morphology of silver particles were detailed studied. Experimental results shown that, with the reaction system of iron(II) sulfate heptahydrate, morphology of silver particle was controlled by concentration of iron ions. Flower-like silver particles can be obtained by lower reaction speed and higher concentration. With the system concentration decreased, morphology of silver become smooth spherical particles and conductive properties subsequently increased. On the other hand, when using ascorbic acid as reductant and sodium sulfate as protective agent, concentration of sulfate had a great impact on morphology of silver particle. With increasing concentration of sulfate, morphology of silver particles transferred from spherical to flaky and conductivity was increased at the same time.

Key words: silver powder; iron(II) sulfate heptahydrate; micrometer; ascorbic acid; controlled synthesis

收稿日期: 2013-11-22。收修稿日期: 2014-03-21。

中国博士后基金(No.20100481084), 东南大学生物电子学国家重点实验室开放课题(No.20111218)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: han@njut.edu.cn

0 引言

贵金属纳米/微米颗粒,尤其金银,因其独特的物理和化学性质在许多领域都有着极为广阔的应用前景。其中,银颗粒作为衬底应用于表面增强拉曼光谱具有很高的灵敏度^[1-3],此外,银粒子还可应用于激光烧结喷墨印刷^[4-7]、光学^[8]、电子浆料^[9]、传感器^[10-11]等领域。银纳米/微米粒子的性质主要取决于粒子的尺寸、形状、粒度分布、结构和结晶性等,因而形貌控制是获得具有特殊性能金属颗粒的一项重要研究内容。王辉等使用七水合硫酸亚铁做还原剂,得到不同形貌的银颗粒^[12]。Yang 等以葡聚糖和硫酸葡聚糖为改性剂,采用抗坏血酸还原硝酸银,研究了银粉颗粒的形貌演变规律^[13]。但目前关于在不同还原体系下,银粉颗粒的形成机制研究较少。本文在前人工作的基础上,系统研究了硫酸亚铁和抗坏血酸两种不同还原剂体系下,客观条件对银粉颗粒形貌的影响,并阐述了其形成机制,为金属纳米颗粒的可控制备提供了一种方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:AgNO₃,分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;抗坏血酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;FeSO₄·7H₂O,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Na₂SO₄,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:X 射线衍射仪 (D max/RB, 12 kW 转靶); ST-2258A 多功能数字式四探针测试仪,苏州晶格电子有限公司;扫描电子显微镜 (SEM Zeiss ultra plus)。

1.2 七水合硫酸亚铁体系下银粉的合成

先配置 0.4 mol·L⁻¹ 的硝酸银待用,在快速搅拌下将一定量的该溶液加入 50 mL 的 1 mol·L⁻¹ 硫酸

亚铁溶液中,反应 20min,停止搅拌,待其自然沉淀后,用去离子水洗涤 3 次,50 °C 干燥备用。

1.3 抗坏血酸体系下银粉的合成

将 50 mL 浓度为 0.4 mol·L⁻¹ 的硝酸银溶液在快速搅拌下倒入 50 mL 含有不同浓度硫酸钠和 0.4 mol·L⁻¹ 抗坏血酸的溶液中,反应 20 min 后停止搅拌。待其自然沉淀后,用去离子水洗涤 3 次,50 °C 干燥备用。

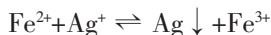
1.4 银粉颗粒导电性能测试

取 0.2 g 的银粉与 0.2 g 成膜助剂混合,使用刮刀将其均匀铺在 2 cm×2 cm 的玻璃片上烘干,得到 10 μm 厚的薄膜,再使用四探针电阻测量仪测量表面电阻。

2 结果与讨论

2.1 硫酸亚铁体系下银粉的合成

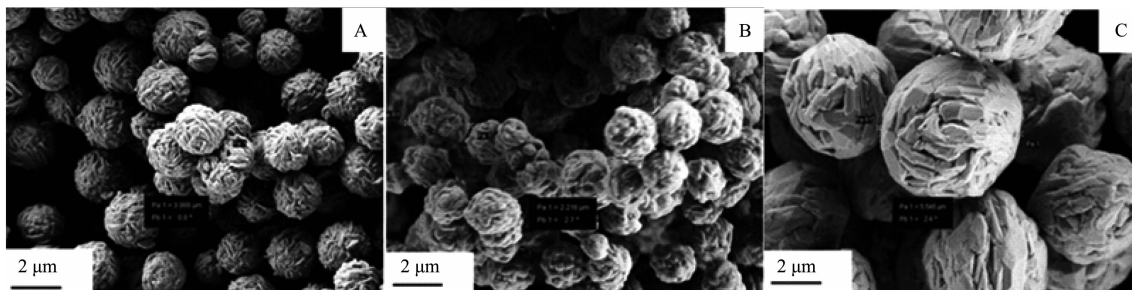
以硫酸亚铁为还原剂,银粉合成的方程式如下:



合成过程中,温度与浓度都会对还原过程产生影响,温度越高,三价铁浓度越高,电动势越低,越不利于银离子的还原。本文研究发现,对银颗粒形貌起决定性作用的是反应体系的浓度。当还原剂浓度超过 0.5 mol·L⁻¹ 时,形成的银颗粒表面毛糙,出现了不规则突起,随着体系浓度的降低,作为保护剂的硫酸根量减少,颗粒表面趋于光滑,片状结构消失。而颗粒直径由于体系浓度降低,导致电动势同时降低,成核动力弱,初始成核少,颗粒生长占主导,导致粒径的变大,如图 1 所示。

随着体系浓度的降低银粉表面电阻降低,这可能是银颗粒表面三价铁吸附量的减少使得银颗粒连接紧密程度变小有关。

此外,为了分析温度对银颗粒形貌的影响,本文在确定的反应浓度下,选择了 0 °C 和 60 °C 做了



A: 0.4 mol·L⁻¹ AgNO₃/1 mol·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O; B: 0.2 mol·L⁻¹ AgNO₃/0.5 mol·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O; C: 0.1 mol·L⁻¹ AgNO₃/0.25 mol·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O

图 1 不同浓度硫酸亚铁体系还原得到的银颗粒 SEM 图

Fig.1 SEM images of silver particles with different reaction concentration

对比性研究,如图2所示。实验结果显示,在0℃下,颗粒尺寸变大,形成花状单分散颗粒;表面电阻值为 $2.321\ \mu\Omega\cdot\text{m}$,随着温度升高,颗粒尺寸变小,形成多分散小颗粒,表面电阻值降为 $1.281\ \mu\Omega\cdot\text{m}$ 。

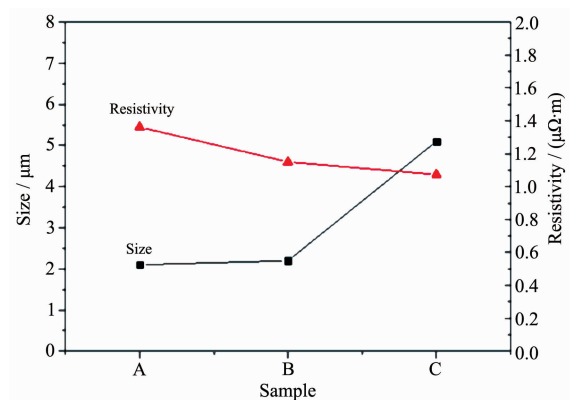


图2 不同银颗粒的尺寸与电阻率

Fig.2 Size and resistivity of different silver powder

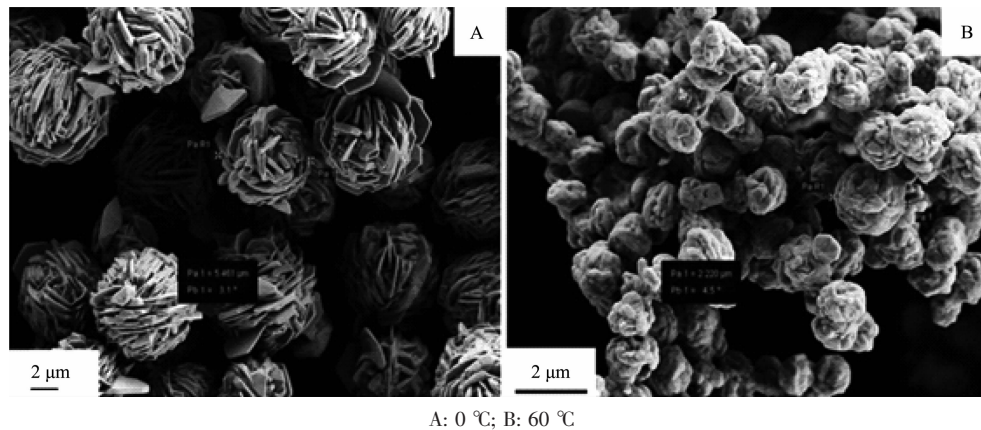
在此基础上,本文进一步研究了不同时间阶段银颗粒的形貌,探索花状颗粒的产生的原因,如图4所示刚开始反应时生成了球形与片状颗粒,继续反

应,颗粒开始团聚长大,最后继续生长,团聚形成花状颗粒。

本文推测的机理是在硫酸根与三价铁离子共同存在的条件下,初始反应由于二价铁离子吸附力弱,表面主要由硫酸根吸附,部分各向异性生长成片状。反应一段时间后,三价铁离子浓度逐渐升高,形成胶团,颗粒团聚生长,形成粗糙球状或者花状。低温时,反应速率慢,硫酸根吸附量大,初始成核数量少;后期仍有大量二价铁离子与银离子,电动势高,正反应趋势强,动力学各向异性生长起主导作用,容易形成大颗粒花状结构;由于花状结构连接点较少,电阻比较高。高温时,反应速率快,硫酸根吸附量小,起始时成核量大;后期三价铁浓度高,电动势低,正向反应趋势小,热力学各向同性生长占优,并且团聚以降低表面能;多分散颗粒的连接点较多,空隙得到填补,电阻降低。

2.2 抗坏血酸体系下银粉的合成

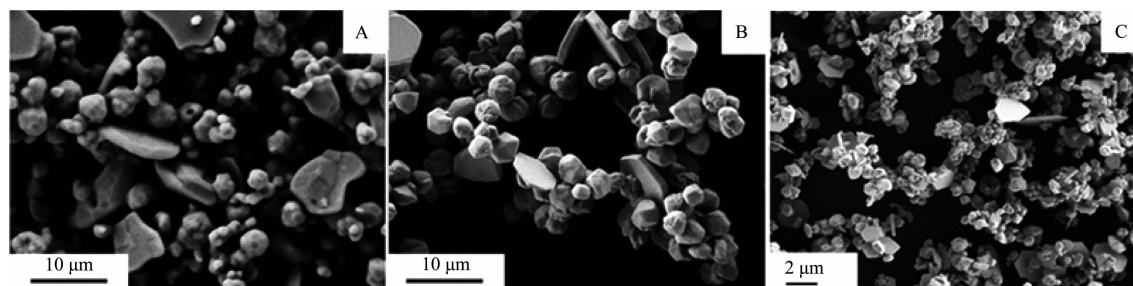
对于中性还原剂而言,保护剂是很重要的,保护剂吸附于颗粒表面,对颗粒生长起到控制作用,另一方面,颗粒表面的定向吸附可控制颗粒的生长



A: 0℃; B: 60℃

图3 不同反应温度下生成的银颗粒 SEM 图

Fig.3 SEM images of silver particles with different reaction temperature ($0.4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{AgNO}_3 / 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



A: 1 s; B: 4 s; C: 16 s

图4 不同反应阶段的银颗粒 SEM 图

Fig.4 SEM images of silver particles in different reaction period

方向从而起到各向异性生长的作用。目前关于保护剂的研究也有不少文献报道^[14-17]。但对于抗坏血酸/硫酸根这种简单的还原保护体系未见报道过。而此方面的研究,有助于银颗粒生长模型的建立以及形成机理的研究。本文选取了硫酸钠物质的量浓度分别为 1, 0.1, 0.01, 0.001, 0.000 1 和 0 mol·L⁻¹ 的体系

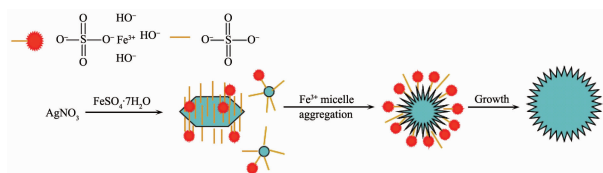


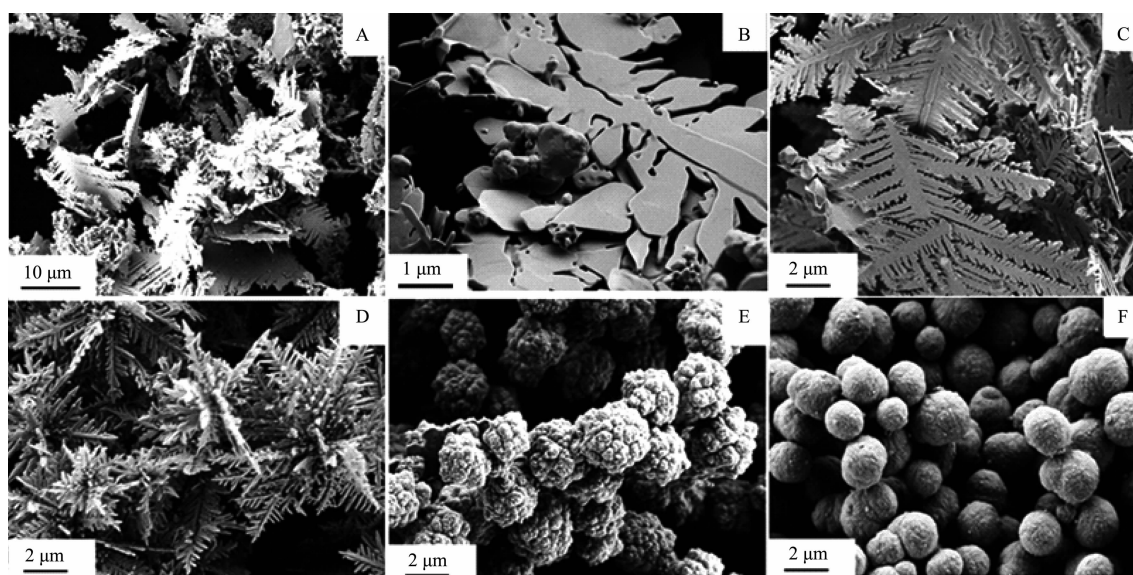
图 5 银颗粒在硫酸亚铁体系下形成机理

Fig.5 Growth mechanism of silver particles with FeSO₄·7H₂O as reducing agent

作了研究,如图 6 所示。实验结果显示,随着硫酸钠浓度的降低,形貌由阔叶片状向针叶片状转变,浓度进一步降低,针状消失,最后变为光滑的球形。

为了分析温度对银颗粒形貌的影响,本文在确定的反应浓度下,选择了室温和 60 ℃做了对比性研究,在高温下银颗粒片状结构较小,并且发生团聚,如图 7 所示,高温下硫酸根吸附减弱,初始成核较多,后期生长迅速,所以产生多分散片状团聚。而常温下硫酸根吸附较强,初始成核少,后期生长缓慢,生成阔叶片状。

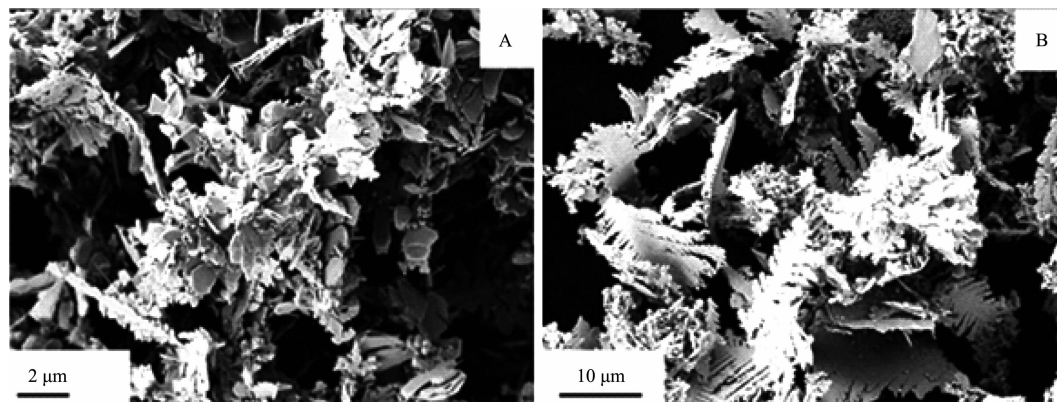
图 8 是硫酸钠浓度对银颗粒导电性能的影响。实验结果显示,在高浓度硫酸根下得到的片状银颗粒以面接触,连接通道很多,表面电阻很低,约 0.2



A: 1 mol·L⁻¹, B: 0.1 mol·L⁻¹, C: 0.01 mol·L⁻¹, D: 0.001 mol·L⁻¹, E: 0.0001 mol·L⁻¹, F: 0 mol·L⁻¹

图 6 不同浓度硫酸钠下生成银颗粒 SEM 图

Fig.6 SEM images of silver particles with different sodium sulfate concentration



A: 60 ℃, B: Room Temperature

图 7 不同温度下抗坏血酸体系银颗粒的 SEM 图

Fig.7 SEM images of silver particles with different reaction temperature (1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄)

$\mu\Omega\cdot m$;随着硫酸根浓度的降低,片状银粉逐渐转变为针状,颗粒间的连接接触面积大大减小,表面电阻升高至 $0.75 \mu\Omega\cdot m$ 左右;当硫酸根浓度逐渐趋于 0 时,银粉转变为球形时,颗粒间连接再次紧密,接触位点增多,但少于片状结构,表面电阻下降至 $0.4 \mu\Omega\cdot m$ 左右。

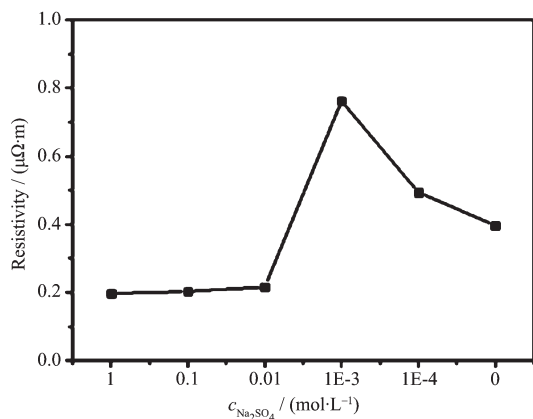


图8 硫酸钠浓度对银粉颗粒电阻率的影响

Fig.8 Impact of concentration of sodium sulfate on resistivity of silver particles

为了验证银颗粒生长机理,我们进一步研究了不同保护剂浓度下银粉颗粒的 XRD, 如图 9 所示。实验结果显示,片状银颗粒的(111)晶面的峰远高于其它峰,而球形颗粒(111)晶面的峰面积明显较小。

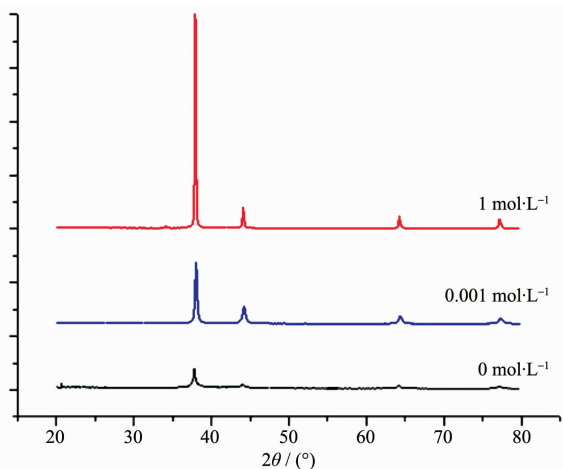


图9 不同浓度硫酸钠下银颗粒的 XRD 图

Fig.9 XRD of silver particles with different sodium sulfate concentration

叶片状颗粒的片状表面为(111)晶面。在生长过程中(111)晶面受硫酸根吸附最强,从而各向异性生长,随着硫酸根含量减少,吸附减少,由片状向球状转变,(111)晶面的峰强也随之减弱,其生长机理如图 10 所示。

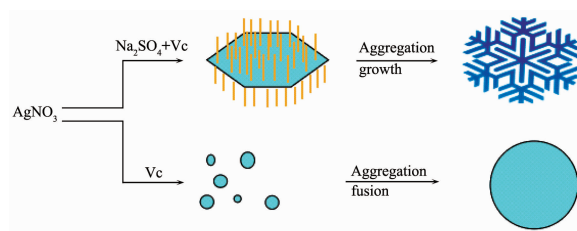


图 10 银颗粒在抗坏血酸-硫酸钠体系下形成机理

Fig.10 Growth mechanism of silver particles in Vc- Na_2SO_4 reaction system

3 结 论

本文采用简单的均相还原法,分别以七水合硫酸亚铁,抗坏血酸-硫酸钠为还原体系,在不同浓度,温度的条件下,制备了不同形貌的银颗粒。并对银颗粒的形貌,晶体结构以及导电性能进行了表征。实验结果显示,以七水合硫酸亚铁作为还原剂时,银颗粒形貌主要由铁离子浓度控制。以抗坏血酸作为还原剂,硫酸根为保护剂时,硫酸根浓度对银粉形貌有着很大的影响。调节体系的浓度,为银粉颗粒的可控制备提供了一种新的思路。

Reference:

- [1] Xia L, Wang H, Wang J, Gong K, et al. *J. Chem. Phys.*, **2008**,**129**(13):134703
- [2] HUANG Qing-Li (黄庆利), ZHU Xia-Shi(朱霞时). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(2):442-450
- [3] XIAO Gui-Na(肖桂娜), MAN Shi-Qing (满石清), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(10):1738-1742
- [4] Luo L B, Chen L M, Zhang M L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(21):9191-9196
- [5] Hendriks C E, Smith P J, Perelaer J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**(7):1031-1038
- [6] Perelaer J, de Gans B J, Schubert U S. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**(16):2101-2104
- [7] Yung K C, Wu S P, Liem H. *J. Mater. Sci.*, **2009**,**44**(1):154-159
- [8] Majles Ara M H, Dehghani Z, Sahraei R, et al. *Opt. Commun.*, **2010**,**283**(8):1650-1653
- [9] Yiwei A, Yunxia Y, Shuanglong Y, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,**104**(1):158-161
- [10] Zhao B, Liu Z, Liu Z, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**(8):1707-1710
- [11] Filippo E, Serra A, Manno D. *Sens. Actuators, B: Chem.*,

- 2009,138**(2):625-630
- [12]Chen H, Kern E, Ziegler C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(44):19258-19262
- [13]Mirceski V, Gulaboski R. *J. Phys. Chem. B*, **2006,110**(6): 2812-2820
- [14]Gu S, Wang W, Wang H, et al. *Powder Technol.*, **2012,233**: 91-95
- [15]Ouyang J, Xu Q, Chu C W, et al. *Polym. J.*, **2004,45**(25): 8443-8450
- [16]Fukuyo T, Imai H. *J. Cryst. Growth*, **2002,241**(1):193-199
- [17]Sondi I, Goia D V, Matijevi E. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003,260**(1):75-81