

利用离子液体制备银粉工艺研究

王火印^{1,2}, 尹嘉平^{1,3}, 赵娜¹, 段云彪^{1*}, 王玉天¹, 张维钧¹, 王开军¹, 胡劲¹

(1. 昆明理工大学, 昆明 650093; 2. 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106; 3. 楚雄技师学院, 云南 楚雄 670000)

摘 要: 针对超细银粉制备工艺中易于团聚等现象, 对离子液体介质中银粉制备工艺进行了研究。将离子液体加入到硝酸银溶液中, 在不同工艺条件下进行还原, 并对所制备的银粉采用 X 射线衍射、扫描电镜进行结构表征, 利用激光粒度仪分析了所制备银粉的粒径及粒度分布。结果表明离子液体的加入量对银粉的形貌、结晶状态以及粒度分布有较大影响, 在 100 mL 的 AgNO_3 (0.05 mol/L), 1 g PVP, 10 mL 离子液体, 油浴温度 120℃ 条件下制得的银粉性能最优。

关键词: 金属材料; 银粉; 制备; 离子液体

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0014-04

Research on Technique of Preparing Silver Powder by Using Ionic Liquid

WANG Huoying^{1,2}, YIN Jiaping^{1,3}, ZHAO Na¹, DUAN Yunbiao^{1*},

WANG Yutian¹, ZHANG Weijun¹, WANG Kaijun¹, HU Jin¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China; 3. Chuxiong College of Artificer, Chuxiong 670000, Yunnan, China)

Abstract: In order to protect the ultrafine silver powder from the agglomeration, the preparation process of silver powder in ionic liquid was studied. The ionic liquid was mixed with silver nitrate solution and reduced under different conditions. The structure, surface morphology, particle size and size distribution of the silver samples were studied by XRD, SEM and laser particle size analyzer. The results showed that adding quantity of ionic liquids has a great influence on the morphology, crystallization and particle size distribution. The best performance of silver powder can be obtained under the process conditions: 100 mL AgNO_3 (0.05 mol/L), 1 g PVP, 10 mL ionic liquids, and reaction at 120℃.

Key words: metal materials; silver powder; preparation; ionic liquid

银粉是电子工业中应用最广泛的一种贵金属粉末, 为厚膜、电阻、陶瓷、介质等电子浆料的基本功能材料^[1]。银粉的制备方法有多种, 主要有物理法、物理还原法、化学还原法、生物还原法等^[2-5], 这些方法往往很难解决粉末团聚, 一般要加入大量的分散剂, 这对银粉使用性能影响较大。

随着环境意识的提高, 研究无污染、能耗低、简单的银粉制备工艺是本领域研究的重点。近年来在离子液体介质中制备粉末的工艺得到重视, 利用

离子液体所特有的性能获得高分散的粉末越来越受到关注^[6-7]。本研究将离子液体加入到硝酸银溶液中, 考察不同工艺条件下所制备银粉的结构及粒度分布特征。

1 实验方法

1.1 试剂

硝酸银(分析纯, 贵研铂业), 聚乙烯吡咯烷酮

收稿日期: 2013-08-27

基金项目: NSFC-云南联合基金项目(U1037601)。

第一作者: 王火印, 男, 工程师, 研究方向: 金属粉末材料制备及应用。E-mail: 1006423024@qq.com

*通讯作者: 段云彪, 男, 高级实验师, 研究方向: 精细粉体材料制备。E-mail: 1037550651@qq.com

(PVP，分析纯，上海维酮材料科技有限公司)，N-甲基咪唑(分析纯，武汉宏信康化工有限公司)，氯化铝(分析纯，安阳永和化工厂)。

1.2 实验仪器

X 射线衍射分析仪(北大青鸟 BDX3200)，粒度分析仪(LS900)，扫描电镜(QUANTA200)，旋转蒸发仪(Buchi R-215)。

1.3 银粉制备

按照表 1 实验方案将硝酸银、PVP 以及离子液体按一定配比在不同油浴温度条件下，在旋转蒸发器中进行反应，反应时间 1 h，降至室温过滤，用乙醇清洗沉淀，真空干燥得到银粉。所用离子液体为 N-甲基咪唑与氯化铝按 1:3 (摩尔比)配制。

表 1 实验设计方案

Tab.1 Plans for experiment					
编号	硝酸银 浓度/(mol/L)	硝酸银 体积/mL	PVP 加入量/g	离子液体 加入量/mL	反应 温度/℃
1 [#]	0.5	100	10	100	120
2 [#]	0.5	100	10	10	120
3 [#]	0.5	100	10	200	120
4 [#]	0.05	100	1	10	120
5 [#]	0.1	100	2	10	120
6 [#]	0.1	100	2	10	130
7 [#]	0.1	100	2	10	140

2 结果及讨论

2.1 XRD 的物相分析

图 1~3 分别为不同对比条件下所得样品的 XRD 图谱对比。

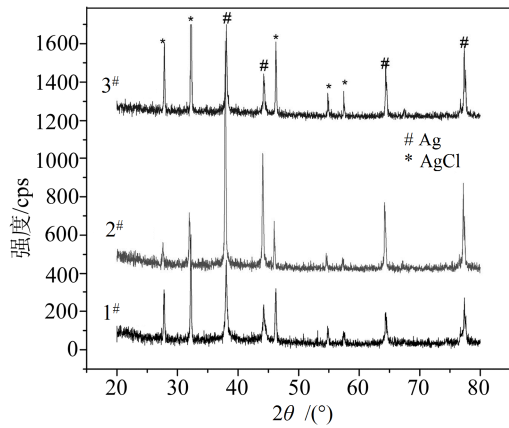


图 1 1[#]、2[#]和 3[#]银粉的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of 1[#], 2[#] and 3[#] silver powder

从图 1 可知，在温度和硝酸银浓度相同的条件下，2[#]样品对应金属银衍射峰最尖锐，说明加入离子液体量越少，Ag 颗粒的结晶发育完全。且其中 AgCl 衍射峰最弱。AgCl 的存在是由于离子液体中有 AlCl₃。

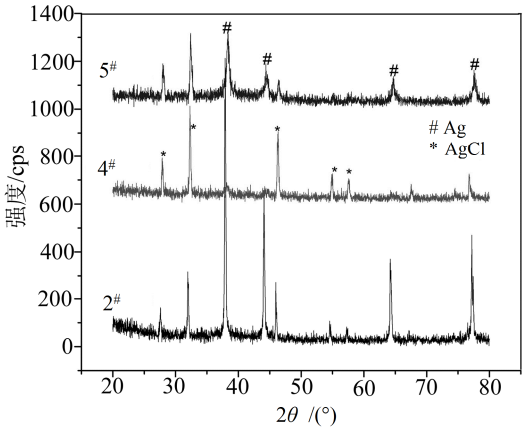


图 2 2[#]、4[#]、5[#]银粉的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of 2[#], 4[#] and 5[#] silver powder

从图 2 可知，在温度和加入的离子液体体积相同的情况下，硝酸银浓度最高的 2[#]粉末中的结晶发育完整，但 5[#]粉末中未见 AgCl 沉淀的生成。

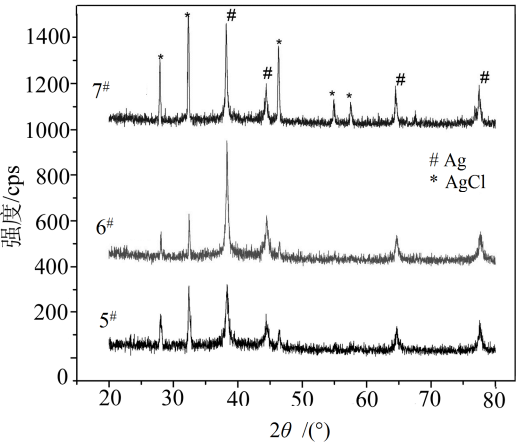


图 3 5[#]、6[#]、7[#]银粉的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of 5[#], 6[#] and 7[#] silver powder

从图 3 可知，硝酸银浓度和离子液体体积相同的情况下，油浴温度为 130℃时，Ag 粉结晶发育完整，当油浴温度达到 140℃时出现 AgCl 杂质。

2.2 银粉粒度分析

图 4 为 1#样品的银粉粒度分布图，其他样品曲线与此样品类似，为典型的正态分布，各组的粒径

特征参数见表 2。从实验结果可知，4[#]和 5[#]样品粉末粒径小，分布窄。

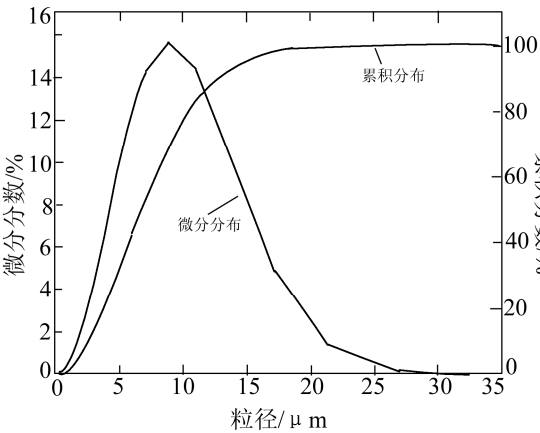


图 4 银粉粒度分布图

Fig.4 Particle size distribution curve of silver powder

表 2 银粉粒径分布参数

Tab.2 Parameter of particle size distribution of silver powder							
编号	D ₅₀	D ₁₀	D ₂₅	D ₇₅	D ₉₀	D ₁₀ /D ₉₀	D ₂₅ /D ₇₅
	/μm						
1 [#]	6.66	2.48	4.2	9.59	12.52	0.20	0.44
2 [#]	2.29	0.71	1.33	3.53	4.84	0.15	0.38
3 [#]	11.61	3.23	6.39	18.6	26.25	0.12	0.34
4 [#]	1.46	0.53	0.91	2.11	2.76	0.19	0.43
5 [#]	1.56	0.60	1.00	2.21	2.85	0.21	0.45
6 [#]	1.67	0.61	1.04	2.42	3.17	0.19	0.43
7 [#]	2.35	0.83	1.44	3.44	4.56	0.18	0.42

2.3 SEM 表征

图 5 为 1[#]~7[#]样品的 SEM 微观形貌图。

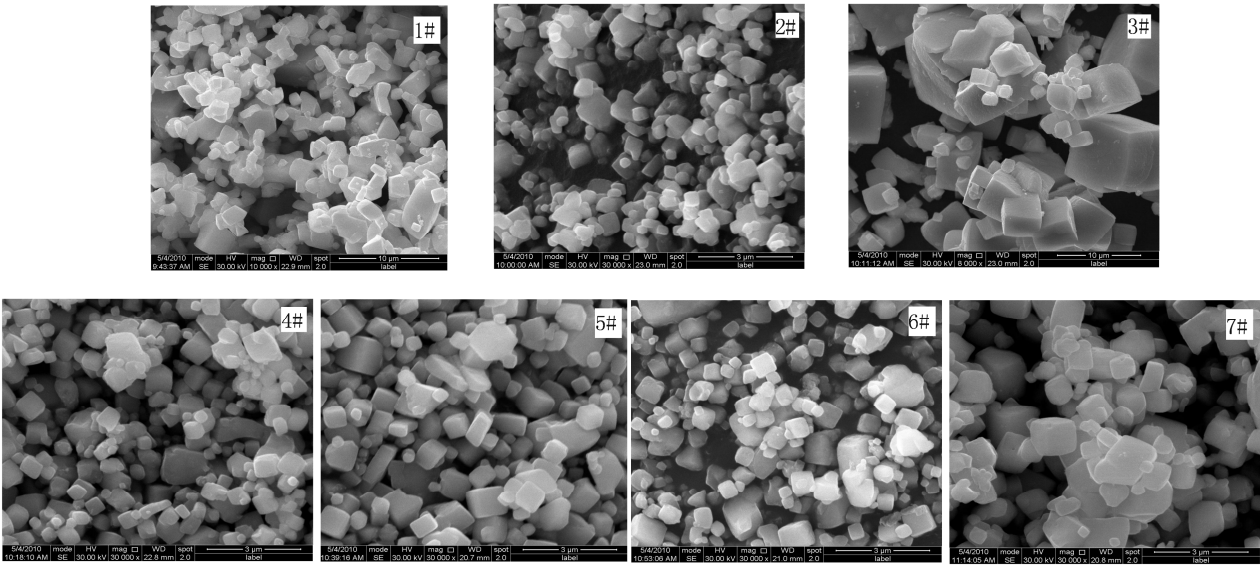


图 5 1[#]~7[#]银粉样品的 SEM 微观形貌图

Fig.5 SEM micro-morphology of 1[#]~7[#] silver powder sample

对图 5 中银粉颗粒进行测定，1[#]银粉最大颗粒为 3.6 μm，最小颗粒尺寸为 0.8 μm。2[#]银粉最大颗粒尺寸为 1.5 μm，最小颗粒尺寸为 0.3 μm。3[#]银粉最大颗粒尺寸为 7 μm，最小颗粒尺寸为 1 μm。4[#]银粉最大颗粒尺寸为 1.2 μm，最小颗粒尺寸为 0.2 μm 纳米。5[#]银粉最大颗粒尺寸为 1.4 μm，最小颗粒尺寸为 0.25 μm。6[#]银粉最大颗粒尺寸为 2 μm，最小颗粒尺寸为 0.4 μm。7[#]银粉最大颗粒尺寸为 2.6 μm，最小颗粒尺寸为 0.42 μm。银粉的形貌呈不规

则层状堆叠，单个颗粒呈不规则方体或椭圆形。

从以上实验结果来看，4[#]银粉从粒度大小及粒度分布均优于其他对照实验样品。

3 结论

综合分析，100 mL 的 AgNO₃ (0.5 mol/L)，加入 1 g PVP，加入 10 mL 离子液体，120℃油浴温度下，Ag 粉末结晶发育完整，粒径小，分布窄，离子液体

的加入量对银粉结构性能影响较大。

参考文献：

- [1] 何发泉, 李勇军. 银粉的用途和制备[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(3): 45-47.
He F, Li Y. Application and preparation of silver powder[J]. China Powder Science and Technology, 2001, 7(3): 45-47.
- [2] 黄富春, 李文琳, 熊庆丰, 等. 高径厚比片状银粉的制备[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 30-35.
Huang F, Li W, Xiong Q, et al. Preparation of flake silver powders with high diameter-to-thickness ratio[J]. Precious Metals, 2012, 33(2): 30-35.
- [3] 彭子飞, 汪国忠, 张立德. 用银氨配离子还原法制备纳米银[J]. 材料研究学报, 1997, 11(1): 104-106.
Peng Z, Wang G, Zhang L. Nanometer-scale silver powders prepared by diamminesilver ion reduction method[J]. Chinese Journal of Material Research, 1997, 11(1): 104-106.
- [4] Kreibig U, Vollmer M. Optical properties of metal clusters[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1995: 1-2.
- [5] 蒋惠亮, 徐光年, 方云, 等. 纳米技术与纳米材料(VII)-无机纳米材料的制备、性能及表征[J]. 日用化学工业, 2004, 34(1): 57-61.
Jiang H, Xu G, Fang Y, et al. Preparation, properties and characterization of inorganic nano-scale materials[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2004, 34(1): 57-61.
- [6] 王丽华, 王平. 离子液体的应用研究[J]. 广西轻工业, 2009, 25(10): 33-34.
Wang L, Wang P. Research on the application of ionic liquid[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2009, 25(10): 33-34.
- [7] 张英锋, 李长江, 包富山. 离子液体的分类、合成与应用[J]. 化学教育, 2005, 26(2): 7-12.
Zhang Y, Li C, Bao F. Classification, synthesis and application of ionic liquid[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2005, 26(2): 7-12.

更 正

本刊上期(2014年第35卷第1期)所刊载的论文《Ag-Cu-Al-Y合金在Na₂S溶液中的腐蚀行为研究》,其基金项目(国家科技支撑计划)编号应为2014BAC03B05。

由于作者校对失误,特作更正说明。

作者: 肖丽华, 王 琪, 王 斌, 吴春莺