

高浓度硝酸银还原制备超细银粉的试验

孟晗琪, 吴永谦, 陈昆昆, 张卜升
(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘 要: 采用高浓度硝酸银溶液为银源, 以抗坏血酸为还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮为分散剂, 制备超细银粉, 用扫描电子显微镜和振实密度测试仪对银粉进行表征。结果表明, 提高硝酸银溶液浓度的同时, 调整抗坏血酸和分散剂 PVP 的加入量, 能够获得类球形、粒径分布窄的银粉颗粒, 分散剂的种类和用量仍需进一步优化。

关键词: 超细银粉; 硝酸银; 高浓度; 分散性

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0112-04

The Preparation Research of Ultra-Fine Silver Powder by High Concentration of Silver Nitrate Reduction

MENG Hanqi, WU Yongqian, CHEN Kunkun, ZHANG Bosheng
(Northwest Institute of Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The ultra-fine silver powder was prepared with high concentration of silver nitrate as silver source, with ascorbic acid as reductant and polyvinylpyrrolidone as dispersing agent and was characterized by scanning electron microscope and tap density tester. The results show that the ultra-fine silver powder with spherical and narrow particle size distribution can be observed by increasing the concentration of silver nitrate solution and adjusting the amount of ascorbic acid and PVP at the same time. But the type and amount of dispersant needs further optimization.

Key words: ultra-fine silver powder; silver nitrate; high concentration; dispersivity

近年来, 光伏能源、电子信息等行业迅猛发展, 使得高性能电子银浆的年需求量迅速提升。电子银浆通常由银粉、有机载体、玻璃粉和添加剂等组成, 其中金属银粉是电子银浆的最主要成分。为了满足光伏、电子信息等行业对电子银浆品质和用量的需求, 对金属银粉的性能参数以及产量提出了更高的要求: 银粉颗粒表面形貌不能过于复杂, 要以类球形和不规则颗粒为主, 银粉颗粒尺寸适中, 振实密度理论上越高越好^[1], 从而实现高产量生产高品质金属银粉。因此, 提高银粉的质量是获得高性能电子银浆的重要方向, 而提高银粉的产量是应对年需求量迅速提升的直接办法。

目前所报道的文献研究以银粉粒径和分散性为

目标的研究报道较为常见。纳米银粉^[2-3]由于其小尺寸效应的作用, 表面活性高、易团聚, 不适用于电子银浆, 反而是粒径为微米或亚微米级别的银粉应用较为广泛。各研究者选用不同的还原剂和分散剂, 通过控制实验参数得到粒径各异的银粉颗粒, 能够实现银粉粒径的可控制备^[4-5]。李明利^[5]、郭学益^[6]、郭桂全^[7]等研究了不同分散剂对银粉分散性能的影响机理, 制备出分散性良好的金属银粉。但所用的硝酸银溶液的浓度都非常低, 均在 0.6 mol/L 以下, 部分甚至低至 0.1 mol/L。过低浓度的硝酸银溶液虽然有利于制备分散性好、形貌和粒径均一的高性能超细银粉, 但银粉的批次产量小, 生产效率低。若要提高批次产量, 则需增大单批次反应物的体积,

需要配备大容量的反应釜。反应釜体积增大, 不仅增加成本, 而且不利于反应体系中温度均一性的控制, 这对设备也提出了更高的要求。因此, 在保证超细银粉性能的前提下, 探索研究高效率制备超细银粉的试验方法, 具有重要意义。

以硝酸银溶液为银源制备超细银粉, 硝酸银溶液的浓度决定了银粉的产量和生产效率。因此, 本文以硝酸银为银源, 抗坏血酸为还原剂采用液相还原法进行金属银粉的制备, 探索以高浓度硝酸银溶液为银源制备超细银粉的方法。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

原料和试剂: 金属银(IC-Ag99.95%)、硝酸(分析纯)、抗坏血酸(VC, 分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氨水(分析纯)和无水乙醇等均为市售产品, 实验用水为反渗透水。

仪器设备: 电热恒温水浴锅(DK-98-11A), 超声波清洗机(JP-060S), 电子调温万用电炉(DK-98-11), 电热鼓风干燥箱(WGL-230B), 精密增力电动搅拌器(JJ-1), 2.1 kg 电子秤。

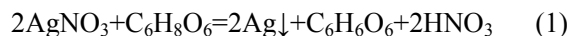
1.2 实验过程

1.2.1 氧化剂溶液配制

取一定量白银屑溶于稀硝酸中配制成硝酸银溶液并过滤待用。取一定量的分散剂 PVP 用去离子水完全溶解后加入到配制好的硝酸银溶液中。用氨水或稀硝酸调节混合溶液的 pH=1, 用量筒定容放置待用。硝酸银溶液见光易分解, 因此应现配现用。

1.2.2 还原剂配制

还原制备银粉的反应方程为:



以抗坏血酸为还原剂, 根据方程式(1)计算出还原反应所需抗坏血酸的理论量, 并根据过量倍数计算每次试验所需的抗坏血酸量, 加去离子水完全溶解后与硝酸银溶液等体积定容。

1.2.3 银粉制备

以氧化剂溶液为底液, 水浴加热。温度恒定在 30℃ 后, 在搅拌状态下将同等温度的还原剂溶液快速倾倒入氧化剂溶液中, 继续搅拌 10 min 后将反应溶液从水浴锅中取出。静置, 待银粉沉淀后, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤若干次, 电热鼓风干燥箱中烘干即得银粉。

1.3 测试和表征

采用 JSM-6700 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察金属银粉的形貌、粒径和团聚状态。采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)进行金属银粉的物相分析。采用 Nano Measurer 软件结合银粉 SEM 图片计算颗粒尺寸和粒径分布。采用 JZ-1 型粉体振实密度仪测量金属银粉的振实密度。

2 结果与讨论

2.1 硝酸银浓度对银粉振实密度的影响

为了便于探索最佳的试验工艺参数, 本文以振实密度和银粉分散性作为参考指标对试验效果进行考察。首先研究硝酸银溶液浓度对超细银粉振实密度的影响。为了确保溶液中的硝酸银被完全还原, 抗坏血酸的加入量以理论用量的 1.2 倍计算, 分散剂 PVP K30 的加入量以溶液中硝酸银质量的 1% 计算。反应温度设定为 30℃, 反应体系 pH 值为 1。实验制得的银粉样品振实密度变化如图 1 所示。

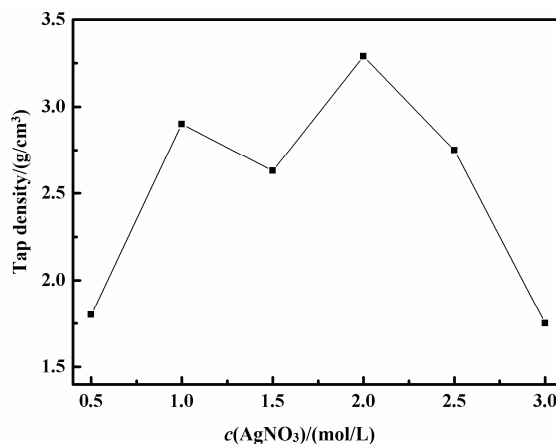


图 1 硝酸银溶液浓度对振实密度的影响

Fig.1 Effect of concentration of AgNO_3 solution on tap density

从图 1 可以看出, 随着硝酸银溶液浓度的提高, 银粉样品的振实密度整体上呈现先上升后下降的规律, 在硝酸银溶液浓度为 2 mol/L 时达到峰值。从微观角度考虑, 硝酸银溶液浓度越高, 所制备的银粉颗粒一般情况下分散性也会越差, 相应的振实密度越低。但振实密度的影响因素很多, 对于微米级别的金属银粉来说, 银粉颗粒形貌、粒径大小配比、颗粒分散性等均会对振实密度产生影响^[8]。因此, 在一定的颗粒形貌和粒径配比条件下, 分散性

较差的银粉颗粒也会获得相对较高的振实密度。由此可见,在硝酸银溶液浓度为 2 mol/L 时,颗粒形貌和粒径对比对振实密度的贡献大于分散性对振实密度的影响,所得银粉具有较高的振实密度($TD=3.29\text{ g/cm}^3$)。

2.2 还原剂加入量对银粉振实密度的影响

将硝酸银溶液浓度设定为 2 mol/L,调整还原剂加入量,考察还原剂加入量对银粉振实密度的影响,结果如图 2 所示。

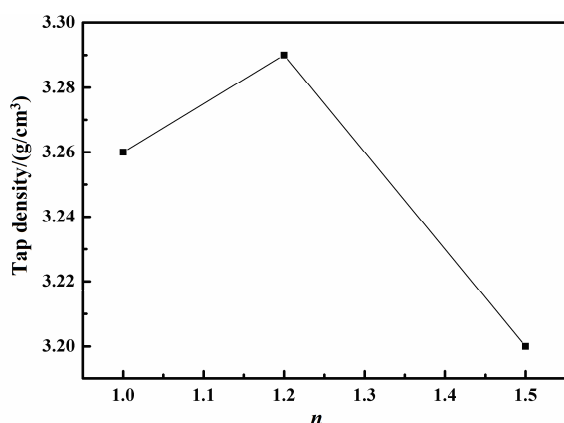


图 2 还原剂 VC 加入量对振实密度的影响(n =实际加入量/理论加入量)

Fig.2 Effect reductant (VC) dosage on tap density (n =Actual quantity/Theoretical quantity)

由图 2 可以看出,当还原剂过量倍数小于 1.5 倍时,抗坏血酸加入量对银粉振实密度的影响较小,偏差幅度为 $3.20\sim 3.29\text{ g/cm}^3$ 。而且随着抗坏血酸加入量的增加,银粉振实密度急剧降低。本课题组在试验中曾尝试过 $n>1.5$ 的抗坏血酸量,但由于硝酸银溶液浓度较高,过多的还原剂加入会使溶液中物质浓度升高,所制备的银粉团聚成块状,无法进行后续测试。因此还原剂的加入量并不是越多越好。这也正符合了节约能源、降低成本的需求。结合图 2 我们将抗坏血酸确定为过量 1.2 倍。

2.3 分散剂加入量对银粉振实密度的影响

将硝酸银溶液浓度设定为 2 mol/L,还原剂加入量为硝酸银理论用量的 1.2 倍,探索考察分散剂加入量对高浓度硝酸银溶液制备银粉振实密度的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,分散剂的加入量对振实密度的影响较大,当分散剂 PVP 加入量为溶液中硝酸银质量的 1% 时,振实密度最大。表明加入适量的分散剂能够大幅度提高振实密度,过多或过少的分散剂都不利于获得高的振实密度。这是由于分散剂较

少时,不足以使反应体系中的银粉颗粒进行分散。银粉颗粒的严重团聚必然会导致其振实密度降低。然而当分散剂加入过多时,由于体系中硝酸银浓度较高,反应体系处于高浓度状态,过量的分散剂会阻碍扩散反应进行,也会导致银粉颗粒分散效果变差,从而难以获得高的振实密度。

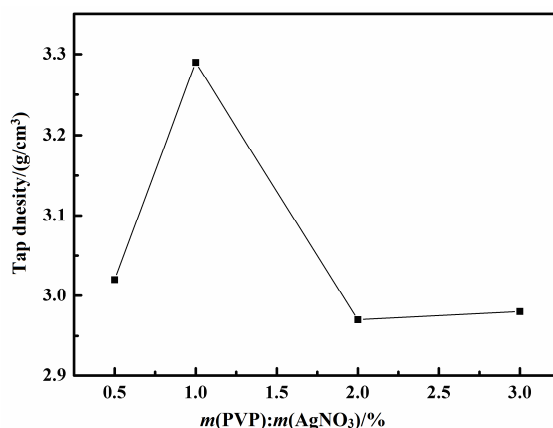


图 3 分散剂 PVP 加入量对振实密度的影响

Fig.3 Effect of additive amount of PVP on tap density

2.4 银粉形貌和粒径

采用高浓度硝酸银溶液($c(\text{AgNO}_3) = 2\text{ mol/L}$)制备超细银粉,控制还原剂 VC 加入量为硝酸银质量的 1.2 倍,分散剂 PVP 加入量为硝酸银质量的 1%,所得银粉形貌如图 4 所示。

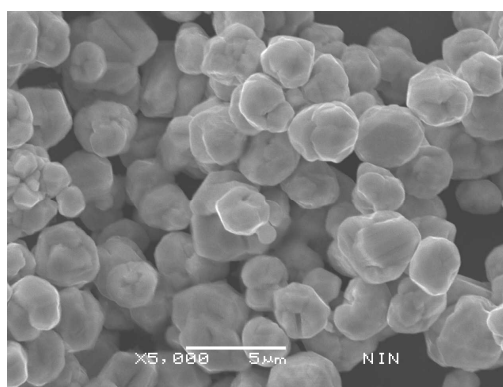


图 4 银粉扫描电镜图像

Fig.4 SEM images of silver powder

由图 4 可以看出,银粉颗粒球形度好,粒径大小均一,但分散性较差。因此,在分散剂的选择和加入量控制上仍需继续进行深入的研究,以探索出高效率制备超细银粉的方法。

经测定, 超细银粉振实密度为 3.29 g/cm^3 , 平均粒径 $D_{10}=1.8 \mu\text{m}$, $D_{50}=2.9 \mu\text{m}$, $D_{90}=5.7 \mu\text{m}$ 。

3 结论

在较高的硝酸银浓度(2 mol/L)下, 还原剂抗坏血酸的加入量为理论量的 1.2 倍, 分散剂 PVP 加入量为反应物硝酸银溶液中硝酸银质量的 1%, 反应温度 30°C , 反应体系 $\text{pH}=1$ 时, 制得的超细银粉振实密度为 3.29 g/cm^3 , $D_{10}=1.8 \mu\text{m}$, $D_{50}=2.9 \mu\text{m}$, $D_{90}=5.7 \mu\text{m}$ 。银粉颗粒的分散性仍需优化。

参考文献:

- [1] 任哲峥, 郭廷宏, 辛冰, 等. 太阳能电池正极银浆用银粉的指标要求的综述[J]. 太阳能, 2015(4): 41-43.
- [2] YU L G, ZHANG Y H. Preparation of nano-silver flake by chemical reduction method[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(3): 401-404.
- [3] 廖立, 熊继, 谢克难. 液相还原法制备纳米银粉的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(5): 558-560.
- [4] 刘朋, 文明芬. 超细银粉的制备及其粒径表征的研究[J]. 中国粉体工业, 2010(2): 17-21.
- [5] 李明利, 余琼, 周宇松, 等. 粒径可控高振实密度球银的制备工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(8): 1492-1495.
- [6] 郭学益, 邓多, 李宇, 等. 液相还原法制备微米级球形银粉及其分散机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2484-2491.
- [7] 郭桂全, 甘卫平, 罗贱, 等. 正交设计法优化高分散超细银粉的制备工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1827-1831.
- [8] 欧阳鸿武, 刘咏, 王海兵, 等. 球形粉体堆积密度计算方法[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 7(2): 87-92.